

I. *Versuche über die Spannkkräfte des Wasserdampfs; von Gustav Magnus.*

In einer früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dass die verschiedenen Luftarten nicht, wie man vorher glaubte, denselben, sondern verschiedene Ausdehnungscoëfficienten haben. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass auch der bis jetzt für den Wasserdampf angenommene Ausdehnungscoëfficient nicht richtig ist, und es schien mir von besonderem Interesse gerade diesen genau kennen zu lernen. Hierfür aber war es nöthig die Spannkraft des Wasserdampfs bei verschiedenen Temperaturen, namentlich zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ , zu kennen. Als ich indeß die Untersuchungen, welche über diesen Gegenstand angestellt sind, zu Rathe zog, überzeugte ich mich, dass ich keine derselben für meine Versuche zu Grunde legen konnte. Nicht nur weil die Angaben der verschiedenen Experimentatoren nicht hinreichend mit einander übereinstimmen, sondern weil die von ihnen angewandten Methoden noch immer manches zu wünschen übrig lassen, und weil außerdem in keiner der vorhandenen Arbeiten die Originalbeobachtungen mitgetheilt sind. Vielmehr enthalten alle, wenigstens die neueren, nur die für die ganzen Grade berechneten Spannkkräfte, welche je nach der Formel die für ihre Berechnung benutzt wurde, verschieden ausfallen mußten. <sup>1)</sup> Da man außerdem nicht weiß wie weit

1) Die am Schlusse des ersten Bandes von Biot's *Traité de Phys.* enthaltene Tabelle über die Spannkkräfte des Wasserdampfs zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ , die fast alle französische Lehrbücher der Physik aufgenommen haben, ist nach Dalton's Angaben berechnet. (Biot's *Traité*, I, p. 272.) Aber diese sind selbst schon das Resultat einer Poggendorff's Annal. Bd. LXI.

die wirklichen Beobachtungen von den durch Interpolation gefundenen Werthen entfernt sind, so ist es unmöglich zu beurtheilen, welchen Grad von Genauigkeit die vorhandenen Angaben besitzen.

Ich entschloß mich deshalb zu einer neuen Untersuchung dieses Gegenstandes.

Die Methoden welche man bisher angewendet hat um die Spannkraft der Wasserdämpfe zu messen, beruhen entweder darauf, daß man die Temperatur bestimmt hat, bei welcher das Wasser unter verschiedenem Drucke kocht, oder daß man in einen luftleeren oder fast luftleeren Raum Wasser brachte, dasselbe verschiedenen Temperaturen aussetzte, und den Druck maß, welchen die Dämpfe desselben ausübten.

Die erste von diesen beiden Methoden ist theils so ausgeführt worden, daß man die Temperatur beobachtete bei welcher Wasser auf hohen Bergen kochte, theils dadurch, daß man dasselbe unter der Glocke der Luftpumpe kochen ließ. Diese letztere Art der Untersuchung, nach welcher Versuche von Achard <sup>1)</sup>, Gren <sup>2)</sup> und auch Dalton <sup>3)</sup> angestellt sind, kann nur annähernd genaue Resultate liefern, da wenn Wasser unter der Luftpumpe kocht, die Temperatur desselben ebenso wie die Spannkraft der Dämpfe beständig abnimmt. Die Beobachtung des Kochpunkts auf hohen Bergen kann hingegen, gehörig angestellt, zu ganz sicheren Bestimmungen führen. Lei-

Rechnung, und zwar nach einer ganz anderen Formel, und beruhen nur theilweis auf directe Messungen der Spannkraft in einer Barometeröhre, und theilweis auf Beobachtung der Temperatur des unter der Luftpumpe bei verschiedenem Drucke kochenden Wassers. Ueberdies hat Dalton diese Angaben in der zweiten Auflage seines *System of Chem. Phil.* nicht unbedeutend verändert.

1) Achard Sammlung physikalischer und chemischer Schriften, I, 213, auch in den Schriften der Berliner Akademie, 1782, p. 3.

2) Neues Journal, I, 184.

3) *Memoires of the Litterary and Philosophical Society of Manchester Vol. V Part. II*, 535.

der besitzen wir, auſer einer ganz neuen Arbeit von Forbes <sup>1)</sup>, nur ältere Beobachtungen der Art. Der erste der dergleichen vorgenommen, ist wohl der Arzt Le Monnier <sup>2)</sup> gewesen, der 1739 ein zu Perpignan bei 28 Zoll 2 Linien graduirtes Thermometer auf dem Canigou in den Pyrenäen in siedendes Wasser tauchte. Das Barometer stand nur auf 20 Zoll 2½ Linien, und entsprechend stand das Thermometer auch 15 Delislesche oder 9° R. niedriger als zu Perpignan. — Später in den Jahren 1762 und 1770 hat de Luc <sup>3)</sup> mehrere Reihen solcher Beobachtungen auf den Alpen gemacht. Er hatte dabei ein Thermometer benutzt, das bei einem Barometerstand von 27 Zoll graduirt war. Gren <sup>4)</sup> hat deshalb die Angaben auf ein bei 28 Zoll graduirtes Thermometer reducirt. Diese Beobachtungen sind indess eben so wenig als ein Paar von Saussure <sup>5)</sup> bei seiner Alpenreise angestellt mit allen nöthigen Vorsichtsmaafsregeln unternommen, und haben deshalb auch zu keinen genauen Resultaten führen können.

Die meisten Untersuchungen über die Spannkraft der Dämpfe sind so angestellt, daß der Druck gemessen wurde, welchen die Dämpfe in einem abgeschlossenen Raume ausüben. Hierbei hat man entweder wie Christian <sup>6)</sup> den Dampf gegen einen Stempel wirken lassen und die Gewichte bestimmt, welche dieser bei verschiedenen Temperaturen zu heben vermochte; oder wie Arzberger <sup>7)</sup> die Kraft gemessen, mit welcher der Dampf bei verschiedenen Temperaturen ein Kugelventil hob. Dergleichen

1) *Transactions of the royal society of Edinburgh*, Vol. XV Part. III p. 409.

2) Wie Cassini de Thury in den *Mémoires de l'Académie*, 1740, p. 92 anführt.

3) *Recherches sur l'Atmosphère*, II, 285, und IV, 143.

4) Gren's Neues Journal der Physik, I, 179.

5) Saussure, *Voyage*, §. 1275 und 2011.

6) *Mechanique industrielle*, II, 225.

7) Jahrbücher des polytechnischen Instituts in Wien. I, 144.

Versuche sind nur anzuwenden um die Spannkraft für Temperaturen über  $100^{\circ}$  zu ermitteln, und können außerdem nur für die Technik von Wichtigkeit seyn. Endlich aber hat man die Spannkraft des Dampfs durch die Höhe einer Quecksilbersäule gemessen, die dieser Spannkraft das Gleichgewicht hält.

Auf diese Weise hat zuerst Ziegler <sup>1)</sup> Versuche angestellt und sie im Jahre 1768 publicirt, sie sind indess sehr mangelhaft, und halten in keiner Beziehung einen Vergleich aus mit den im Winter 176 $\frac{1}{2}$  von Watt zu Glasgow angestellten, die derselbe jedoch erst viel später (1814) als Anmerkung zu dem Artikel *Steam* in Brewster's Ausgabe von Robison's *System of mechanical philosophy* <sup>2)</sup> veröffentlichte. Aehnliche Untersuchungen besitzen wir von Robison <sup>3)</sup>, Betancourt <sup>4)</sup>, G. G. Schmidt <sup>5)</sup>, Biker zu Rotterdam <sup>6)</sup>, Southern <sup>7)</sup>, Dalton <sup>8)</sup> und Ure <sup>9)</sup>, und außerdem einige einzelne Beobachtungen von Gay Lussac <sup>10)</sup>, August <sup>11)</sup> und Andern, so wie einige Bestimmungen der Spannkraft in niedern Temperaturen von Kämtz <sup>12)</sup>, Prinsep <sup>13)</sup> u. A. durch Vergleich von Barometern, von denen das eine Wasser in seinem leeren Raume enthält.

1) *Specimen physico-chemicum de Digestore Papini*, p. 27.

2) Vol. II p. 29.

3) Ebendas. p. 23.

4) *Mémoire sur la force expansive de la vapeur*.

5) Gren's Neues Journal, IV, 151.

6) Gilbert's Annalen, X, 257.

7) In Robison, *System of Mech. Phil.*, II, 170.

8) *Memoires of the Litterary and Philosoph. Soc. of Manchester*, V, Part. II, p. 553.

Dessen *New System of Chemical Philos. Second Edit.* 1827 und *Encyclopaedia Britannica*, Vol. XX Part. II, p. 599.

9) *Philos. Transactions* for 1818, p. 338.

10) Biot, *Traité de Phys.*, I, 287.

11) Diese Annalen, V, 344.

12) In seiner *Meteorologie*, I, 290.

13) *Journal of the Asiatic society of Bengal* for April 1833.

Die Versuche von Biker sind nur für Temperaturen angestellt, die höher als der Kochpunkt des Wassers sind. Die von Robison, Betancourt und G. G. Schmidt sind älter und wenig zuverlässig, wie schon daraus hervorgeht, daß bei ihnen angenommen ist, es sey bei 0° keine Spannkraft der Dämpfe vorhanden. Anders verhält es sich mit den Versuchen von Watt, Southern, Dalton und Ure. Alle vier haben sich derselben oder fast derselben Methode bedient. Sie brachten nämlich etwas Wasser in den leeren Raum einer Barometerröhre, und erwärmten diese indem sie sie mit Wasser umgaben. Watt und Southern wandten für diese Erwärmung ein Metallgefäß an, das sie durch eine Lampe heizten, allein dies Gefäß scheint nicht immer den ganzen mit Dämpfen gefüllten Theil der Barometerröhre umgeben zu haben. Dalton hingegen befestigte um die Barometerröhre eine weite Glasröhre mittelst ein Paar Korke, und füllte den Zwischenraum mit warmen Wasser. Biot hat indeß schon darauf aufmerksam gemacht, daß bei dieser Dalton'schen Methode das umgebende Wasser schwerlich in seiner ganzen Höhe dieselbe Temperatur gehabt habe, er hat deßhalb vorgeschlagen mehrere Thermometer in verschiedenen Tiefen in demselben anzubringen. Ure hat es für zweckmäßiger gehalten diesem Uebelstande dadurch abzuhefen, daß er ein heberförmiges Barometer anwandte, dessen offener Schenkel ziemlich lang war; durch Einfüllen von Quecksilber brachte er es dahin, daß die Dämpfe, auch wenn ihre Spannkraft stärker wurde, stets denselben Raum einnahmen. Er wählte diesen so klein, daß er nur die Länge eines halben Zolles in der Spitze der Barometerröhre einnahm, und befestigte das längliche Gefäß seines Thermometers dicht neben diesem Raum. Er hebt als einen besondern Vortheil der hierdurch erreicht wird hervor, daß das Quecksilber der Barometerröhre sich nicht ungleich erwärme. Ich muß indeß gestehen, daß ich nicht begreifen kann, warum dieses

Quecksilber nicht da, wo es mit den Dämpfen in Berührung ist, nahe die Temperatur die diese haben und unten die der umgebenden Luft annehmen sollte. Eine Correction für die Ausdehnung des Quecksilbers ist jedoch nicht möglich, so lange die Temperatur nicht in der ganzen Höhe dieselbe ist. Dafs dies unerläßlich sey, scheint Ure auch wohl eingesehen zu haben, doch ist nicht zu verstehen, wie er es bei seiner Methode erreicht hat.

Ich habe deshalb den folgenden Apparat zur Messung der Spannkraft der Wasserdämpfe benutzt. Derselbe ist zwar weniger einfach, doch war es mir nicht möglich auf andere Weise der erwähnten unerläßlichen Anforderung zu entsprechen.

Um die Temperatur zu messen habe ich ein Luftthermometer dem Quecksilberthermometer vorgezogen, nicht sowohl wegen seiner größeren Empfindlichkeit, als besonders deshalb, weil es ein beliebig großes Luftvolumen anzuwenden gestattet. Dadurch ist man im Stande den Raum, in dem sich die Dämpfe befinden, fast ganz mit dieser thermometrischen Substanz zu umgeben, und so sicherer die Temperatur dieses Raumes selbst zu erhalten. Das Luftthermometer ist ganz ebenso construiert wie das welches ich für meine Untersuchungen über die Gase und die Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers benutzt habe. Es ist auf Taf. I. in Fig. 1. bei *DE* abgebildet. Nur die Röhre, welche die Luft enthielt, war von anderer Form und größerem Inhalt als dort. Ihre Gestalt ist in Fig. 2. zu ersehen, wo sie mit *x*, *y*, *z* bezeichnet ist.

Wenn das Thermometer und die Dämpfe genau dieselbe Temperatur haben sollen, so ist es nothwendig, dafs beide nicht nur einer und derselben Temperatur ausgesetzt werden, sondern dafs diese auch für einige Zeit constant bleibt; weil man sonst nicht sicher ist, dafs beide, die Dämpfe und das Thermometer, im Augenblick der

Beobachtung dieselbe Temperatur haben, in dem Falle nämlich, daß beide sich nicht gleich schnell erwärmen oder abkühlen. Ich wandte deshalb zur Hervorbringung einer constanten Temperatur denselben Apparat an, dessen ich mich bei Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers bei höheren Temperaturen bedient habe. <sup>1)</sup> Derselbe ist in Fig. 1 und 2. mit *SPR* bezeichnet, und besteht aus einem Kasten von Eisenblech, umgeben von drei anderen Kasten von ganz ähnlicher Beschaffenheit, so daß zwischen je zwei Kasten eine Luftschicht von  $\frac{5}{8}$  Zoll, sowohl oben als unten, als auf jeder Seite bleibt. Die Kasten hängen in einander, um jeden metallischen Zusammenhang in den unteren Theilen zu vermeiden. Der äußerste Kasten wird durch Argand'sche Spirituslampen erwärmt, deren ich bei diesen Versuchen nur zwei bedurfte. Wenn diese mit mäfsiger Flamme brennen, so liefern sie stets dieselbe Wärme, und dadurch wird die Luft in dem inneren Kasten auf unveränderlicher Temperatur erhalten.

Herr Regnault hat die Brauchbarkeit dieser Vorrichtung verdächtigt. <sup>2)</sup> Derselbe hat nämlich gleichzeitig mit mir die Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers in höheren Temperaturen verglichen, aber andere Resultate erhalten als ich. Diese Verschiedenheit erklärt Herr Regnault durch die ungleichförmige Ausdehnung des Glases, von der er gefunden hat, daß sie einen sehr bedeutenden Einfluß üben können. <sup>3)</sup> Allein er spricht

1) Diese Annalen, Bd. LVII, 177.

2) *Annales de Chim. et de Phys.* III Ser. Tom. VI, 370.

3) Ich kann hierbei nicht unterlassen auf einen Mißgriff aufmerksam zu machen, welcher sich in einer Arbeit findet, die denselben Zweck, die Vergleichung von Quecksilberthermometern aus verschiedenem Glase, hat, und die unter der Aufsicht des Hrn Regnault in dem Laboratorio des *Collège de France* durch Hrn. Pierre ausgeführt ist. In dieser hat nämlich Hr. Pierre, wie auch Hr. Poggendorff bei der Uebersetzung dieser Arbeit schon gerügt hat, die Kugel seiner Thermometer aus einer anderen Glassorte gefertigt als die Röhre (*Anna-*

auch den Verdacht gegen die Richtigkeit meiner Versuche aus, dafs der eben erwähnte Apparat leicht zu Irrthümern veranlassen könne. Ich hielt es deshalb für nothwendig, ehe ich mich desselben bei der gegenwärtigen Arbeit bediente, ihn noch einmal zu prüfen.

Zu dem Ende liefs ich ein zweites Luftthermometer fertigen, ganz von derselben Construction als das frühere, ausgenommen dafs es die Luft in einem gabelförmig gebogenen Gefäfs enthielt. Die Gefäße von beiden Thermometern wurden in den in Rede stehenden Apparat so eingelegt, dafs das eine genau zwischen dem gabelförmigen andern, und mit diesem in derselben Horizontalebene lag, wie es Fig. 3. zeigt. Die folgenden Zahlen sind die Temperaturen, welche beide Thermometer bei gleichzeitiger Erwärmung lieferten.

#### L u f t t h e r m o m e t e r

mit zweischenkligem Gefäfs:	mit einschenkligem Gefäfs:	Differenz:
158°,13	158°,18	+0°,05
187°,79	187°,96	+0°,17
220°,73	220°,67	—0°,06
287°,60	288°,14	+0°,54.

Man sieht daraus, dafs die Temperaturen so weit übereinstimmen, als sich dies in diesen höheren Theilen der Skale erwarten läfst. Deshalb habe ich keinen Anstand genommen mich dieses Apparats zur gleichzeitigen Erwärmung der Dämpfe und des Luftthermometers zu bedienen. Derselbe bietet nur einen sehr grofsen Uebelstand dar, den nämlich, dafs stets mehrere Stunden erforderlich sind, bis die Temperatur in dem innersten Kasten

*les de Chimie et de Phys. III, Ser. V, 428).* Dafs alsdann bei der Erwärmung eine Spannung in dem Glase, und eine unregelmässige Erweiterung der Kugel eintreten müsse, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

constant wird; wodurch die Versuche einen außerordentlichen Aufwand von Zeit erfordern.

Die Vorrichtung, in welcher die Dämpfe erzeugt wurden, besteht aus einer kurzen, nur etwa vier Zoll langen *U*-förmig gebogenen Röhre, die in *abdc* Fig. 2. abgebildet ist. Das eine Ende derselben ist verschlossen, und um den Raum für die Dämpfe etwas zu vergrößern, bei *a* zu einer Kugel ausgeblasen. An dem andern Ende ist bei *b* rechtwinklig eine Glasröhre *bc* angesetzt, die durch die Hülse *P* des zur Erwärmung bestimmten Kastens geht, und aus diesem bis *c* hervorragt. Der kurze geschlossene Schenkel dieser Röhre wird mit Quecksilber gefüllt, und dies gut ausgekocht. Dann wird etwas Wasser, das vorher  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden anhaltend heftig gekocht worden war, durch *c* in den offenen Schenkel gegossen, und eine kleine Quantität desselben, noch warm, durch Neigen der Röhre über das Quecksilber gebracht. Das übrige Wasser wird hierauf aus dem offenen Schenkel wieder abgegossen, und was sich davon wegen der Gestalt der Röhre nicht abgießen läßt, durch einen eingeführten losen Bindfaden aufgesaugt.

Der aus dem Kasten hervorragende Theil dieser Vorrichtung ist bei *c* durch Caoutchouc mit einer Glasröhre *fghk* Fig. 1. verbunden, die zu einer Luftpumpe *NM* führt. Wird die Luft verdünnt, so können die Dämpfe den Druck überwinden, unter dem sich das Wasser in dem geschlossenen Schenkel des kurzen *U*-förmigen Rohrs *abd* befindet, das Quecksilber sinkt in diesem und steigt in dem offenen Schenkel.

Die Verdünnung der Luft wird dann so weit getrieben, bis die Oberflächen des Quecksilbers in beiden Schenkeln, wenigstens annähernd, in derselben Horizontalebene liegen. Den kleinen etwa noch vorhandenen Höhenunterschied mißt man mittelst eines Fernrohrs *AB* Fig. 1. Zu dem Ende ist der Kasten *SPR* mit zwei Röhren bei *R* und *R'* von  $1\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser, verse-

hen, die durch alle Einsätze hindurch gehen, und an beiden Enden mit Glasscheiben verschlossen sind, so daß man mit dem Fernrohr hindurch sehen kann. Die Röhre *abd*, worin die Dämpfe sich bilden, wird so in dem inneren Kasten befestigt, daß die Oberflächen des Quecksilbers gerade in die Richtung dieser Röhren fallen.

Die Spannkraft der verdünnten Luft wird schon durch das Barometer der Luftpumpe angezeigt; um dieselbe indess genauer messen zu können, bediente ich mich eines Druckmessers der in Fig. 4. abgebildet ist. Derselbe besteht aus einer *U*förmig gebogenen Röhre *opq*, von 3 Fufs Höhe, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, deren einer Schenkel durch die Röhre *lmn* Figur 1. mit dem luftverdünnten Raume in Verbindung steht, während der andere bei *o* offen, oder mit einem nicht vollkommen schließenden Kork bedeckt ist. Der Unterschied in der Höhe des Quecksilbers in beiden Schenkeln wurde mittelst des Kathetometers *ABC* Fig. 1. gemessen.

Um die Temperatur des Quecksilbers in diesem Druckmesser überall gleich zu erhalten, ist derselbe mit dem Kasten *HIKL* umgeben, dessen eine Seitenwand Holz, die anderen drei aber Spiegelscheiben sind, und der oben durch einen Deckel leicht verschlossen ist. Er enthält zwei Thermometer, das eine unten, das andere oben, aus denen ich das Mittel nahm. In demselben Kasten war zugleich ein Heberbarometer *rst* aufgestellt, das dadurch stets dieselbe Temperatur als der Druckmesser hatte, und gleichfalls mittelst des Kathetometers abgelesen wurde.

Das Barometer war mit einem Normalbarometer verglichen worden. Uebrigens hatten beide, das Barometer und der Druckmesser *opq*, mehr als  $\frac{1}{2}$  Zoll im innern Durchmesser, so daß keine Correction wegen der Capillardepression nöthig war; eben dies gilt auch von dem Rohre *abd* im Kasten, bei dem die Stücke *ad* und *be* Fig. 2., in welchen die Oberflächen des Quecksilbers beobachtet wurden, mehr als  $\frac{1}{2}$  Zoll weit waren.

Als ich diese Versuche begann, veränderte sich das Quecksilber in dem Schenkel des Druckmessers *pq*, in dem die Luft verdünnt wurde, nach kurzer Zeit so sehr, daß es an den Wänden haftete und seine Oberfläche nicht mehr spiegelte. Ich sah bald, daß diese Veränderung durch die Wasserdämpfe veranlaßt war, die bei dem Verdünnen und Wiedereinlassen der Luft dorthin gelangten. Deshalb schaltete ich bei *lm* Fig. 1. eine Chlorcalciumröhre ein, wodurch dieser Uebelstand gänzlich beseitigt wurde.

Wenn man nicht für jede Ablesung das Fernrohr des Kathetometers besonders einstellen will, so müssen die verschiedenen zu beobachtenden Gegenstände in gleichen Entfernungen von demselben aufgestellt seyn. Dies ist auch mit dem Rohr *abd* in dem Kasten, so wie mit dem Druckmesser und dem Barometer der Fall. Das Luftthermometer hätte sich aber nicht ohne Schwierigkeit in derselben Entfernung anbringen lassen. Um dies gleichfalls mittelst des Kathetometers ablesen zu können, habe ich an dem Objectiv des Fernrohrs noch ein Convexglas angebracht, das sich leicht vorschlagen läßt. Hierdurch wurde es möglich das näherstehende Luftthermometer zu beobachten, ohne etwas anderes an dem Fernrohr zu ändern.<sup>1)</sup>

Das Verfahren bei den Versuchen war folgendes: Sobald die Temperatur in dem Kasten *PQR* constant war, was theils das Luftthermometer, theils zwei zu diesem Zweck angebrachte Quecksilberthermometer *v* und *w* Fig. 1. anzeigten, so wurde die Luft in den Röhren *kg cbln* langsam verdünnt. Ein Gehülfe sah in den Kasten und gab den Moment an, wenn das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Rohrs *adb* gleich hoch stand.

- 1) Es ist zwar möglich, daß durch das Vorschlagen des Glases die Achse des Fernrohrs ihre Richtung ein wenig ändert. Doch ist der vollkommene Parallelismus derselben auch nur erforderlich für die Ablesungen, welche entweder mit dem vorgeschlagenen Glase, oder für die welche ohne dasselbe gemacht werden.

Hierbei begegnete häufig ein Uebelstand, der mir viel Zeit und Mühe kostete. Es mußte nämlich das Rohr stets durch Klopfen bewegt werden, damit das Wasser und Quecksilber in dem geschlossenen Schenkel von dem Glase losliefs, aber häufig geschah dies dennoch nicht, selbst wenn die Verdünnung der Luft schon um mehrere, bisweilen sogar um 10 Zoll geringer geworden war, als die Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur. Dann fiel das Quecksilber plötzlich, die Wasserdämpfe entwickelten sich, und da ihre Spannkraft nun gröfser war als die der verdünnten Luft, so schleuderten sie das Quecksilber gewaltsam aus der Röhre *adb* heraus. Dadurch war nicht nur der ganze Versuch vernichtet, sondern es mußte auch die Röhre *abd* durch eine neue ersetzt werden; und zuweilen wurde das Quecksilber mit solcher Gewalt durch den ganzen Apparat geworfen, dafs es bis in die Luftpumpe drang, so dafs diese schleunig auseinander genommen werden mußte, wenn sie nicht durch Amalgamation leiden sollte. Um die Luftpumpe vor ähnlichen Unfällen zu bewahren, brachte ich in der Röhre *gk* bei *h* eine Kugel an, in der das Rohr *kh* mit einer nach oben gekrümmten Spitze endete. Hier mußte sich nun das Quecksilber ansammeln, wenn es auch mit noch so grofser Gewalt in die Röhren getrieben wurde. Gegen das Anhaften des Quecksilbers und Wassers in der ausgekochten Röhre *abd* konnte ich indefs kein Mittel finden. Ich brachte ein Stück eines polirten Eisendraths in dieselbe, bevor sie gebogen worden. Dieser schwamm nachdem das Quecksilber ausgekocht war, und ragte in das Wasser hinein, aber selbst mit diesem Drath trat die Erscheinung dennoch ein. Nur wenn ein Bläschen von Luft sich über dem Wasser angesammelt hatte, habe ich sie nicht beobachtet. Ich werde übrigens auf einige Folgerungen aus derselben nachher noch zurückkommen.

War das Quecksilber in dem geschlossenen Schen-

kel gesunken, so verging einige Zeit bis es einen constanten Stand annahm. Offenbar deshalb, weil der innere Raum durch die für die Dampfbildung nöthige latente Wärme abgekühlt wurde, und erst allmählig die Temperatur des umgebenden Mediums wieder annahm. War die Spannkraft der Dämpfe constant, so wurde die Angabe des Luftthermometers mittelst des Kathetometers abgelesen. Dann mittelst desselben Instrumentes der Unterschied der Quecksilberhöhen in der Röhre *abd* im Kasten, so wie die Höhe des Wassers in dem geschlossenen Schenkel gemessen; und eben so die Höhen des Quecksilbers in dem Druckmesser *opq* und dem Barometer *rst* Fig. 1 und 4.

Ein besonderer Vorzug des beschriebenen Apparats besteht darin, daß er nicht nur anwendbar ist für die Messung der Spannkraften die geringer sind als der Druck der Atmosphäre, sondern auch für solche die höher sind. Es muß hierfür nur die Luftpumpe so eingerichtet seyn, daß man mit ihr nicht nur verdünnen, sondern auch verdichten kann, was die hier üblichen, mit dem sogenannten Graßmann'schen Hahn construirten Luftpumpen sehr leicht gestatten. Dann wird die Luft vor der Erwärmung des Kastens *SPR* verdichtet, und wenn die Temperatur constant ist, so lange Luft herausgelassen, bis ihre Spannkraft gleich der der Dämpfe ist. Auf diese Weise habe ich die Spannkraften über 100° C. bestimmt. Ich war indess genöthigt die Caoutchoukröhren so einzurichten, daß sie durch den inneren Druck nicht ausgeblasen wurden. Bei Anwendung des erwähnten Druckmessers *opq* würde man nur bis zu einer Spannkraft von etwas mehr als zwei Atmosphären beobachten können. Wollte man noch höhere Spannkraften messen, so brauchte man nur das Manometer gegen eines von der Art zu vertauschen, bei welchem der Druck durch die Veränderungen des Volumens einer Luftmasse angezeigt wird; auch würden die Caoutchouc- und Glasverbindungen durch

festen metallischen Verbindungen ersetzt werden müssen. Die Röhre *abd*, worin die Dämpfe erzeugt werden, wird man immer, so gut wie die Röhre des Manometers, von hinreichend haltbarem Glase erhalten können. Dann aber würde, wie mir scheint, diese Vorrichtung der vorzuziehen seyn, welche von den französischen Akademikern <sup>1)</sup> angewandt worden, um die Spannkraft bei höheren Temperaturen zu messen. Denn diese letztere hat, wenn ich nicht irre, keine vollkommen genaue Resultate liefern können; weil die Dämpfe, da wo sie ihren Druck ausübten, trotz der angewandten Vorsichtsmaafsregeln, keine so hohe Temperatur haben konnten, als im Kessel. Ist aber die Temperatur eines Raumes, worin Dämpfe, enthalten sind, an verschiedenen Stellen verschieden, so wird ihre Spannkraft immer nur der niedrigsten, oder wenigstens nahe der niedrigsten Temperatur entsprechend seyn können, doch könnte bei der Untersuchung durch die Akademiker nur die Temperatur, im Kessel, also die höchste vorhandene Temperatur beobachtet und zu Grunde gelegt werden. Von diesem Umstande könnten auch die Abweichungen ihrer Resultate von den erst später durch das Comité des Franklin-Instituts in Pennsylvanien <sup>2)</sup> erhaltenen herrühren, wiewohl auch bei diesen nur die Temperatur im Kessel gemessen zu seyn scheint.

Die Berechnung der Spannkraft des Wasserdampfs aus den mittelst des erwähnten Apparats erhaltenen Beobachtungen ist so einfach, dafs sie kaum der Erwähnung bedarf, ich will indess ein Beispiel geben.

Am 16. Juni 1843 zeigte das Barometer in dem Glaskasten *HKL* 759,4<sup>mm</sup> bei 20° C. und der Druckmesser 436,1<sup>mm</sup>. Die Differenz war also 323,3<sup>mm</sup>. Diese reducirt auf 0° geben 322,26<sup>mm</sup> für die Spannkraft der verdünnten Luft. In dem Kasten stand das Quecksilber in

1) *Annales de Chim. et de Phys.* Tom. XLIII, p. 74.

2) *Encyclopaedia Britannica*, Vol. XX, p. 588 *Steam*.

dem Schenkel der Röhre  $abd$ , in welchem die Dämpfe waren,  $1,65^{\text{mm}}$  höher als in dem andern. Hierzu kommt noch der Druck, den das Wasser in diesem Schenkel ausübte. Die Höhe desselben betrug  $2,65^{\text{mm}}$ , der Druck desselben war also gleich einer Quecksilbersäule von  $0,20^{\text{mm}}$ . Es war folglich die Spannkraft der Dämpfe um  $1,85^{\text{mm}}$  geringer als die der verdünnten Luft; oder  $= 320,41^{\text{mm}}$ .

Die Temperaturen sind auf die absolute Ausdehnung der Luft bezogen und aus den Angaben des Luftthermometers nach der Formel berechnet, welche ich in der Abhandlung „Ueber die Ausdehnung der Luft in höheren Temperaturen“ dafür gegeben habe; <sup>1)</sup> nämlich, mit Beibehaltung der dort gewählten Zeichen:

$$\Theta = \frac{\frac{H' + h' - e}{H + h - e} - 1}{\alpha - \delta \frac{H' + h' - e}{H + h - e}}$$

worin  $\Theta$  die absolute Ausdehnung der Luft, ausgedrückt in Graden der hunderttheiligen Skale, bedeutet,

$H + h - e$  die Elasticität der in dem Thermometer enthaltenen Luft bei  $0^{\circ}$ ,

$H' + h' - e$  die Elasticität dieser Luft bei der Temperatur  $\Theta$ ,

$\delta$  die Ausdehnung des Glases und

$\alpha$  die absolute Ausdehnung der Luft für einen Grad der hunderttheiligen Skale (dort war diese durch  $\frac{\alpha}{100}$  bezeichnet).

Die dort angebrachte Correction  $\gamma$  ist fortgelassen, weil sie für die hier vorkommenden Temperaturen einen nicht bemerkbaren Einfluss hat.

Für die Temperatur von  $100^{\circ}$  C. ist der Kochpunkt des Wassers unter dem Druck von  $760^{\text{mm}}$  genommen,

1) Diese Annalen, LVII, 191.

abweichend von jener früheren Arbeit, wo der Kochpunkt unter dem Druck von 28 Zoll Par. zu Grunde gelegt ist. Ich habe hier das metrische Maafs vorgezogen, um eine leichtere Vergleichung meiner Werthe mit den durch Herrn Biot berechneten zu haben. Diefhalb ist hier die absolute Ausdehnung der Luft von  $0^{\circ} - 100^{\circ}$  oder  $100\alpha = 0,36678$ .

Als Mittel aus mehreren Beobachtungen hatte sich die anscheinende Ausdehnung für die in dem Thermometer enthaltene Luft von  $0^{\circ} - 100^{\circ}$  C. zu 0,36394 ergeben, woraus  $\delta = 0,0000208$  gefunden wird. <sup>1)</sup>

Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Beobachtungen erhalten worden, denen die nach der später pag. 246 angeführten Formel berechneten Werthe beigefügt sind.

No.	Temperatur.	Spannkkräfte beobachtet.		Differenz.	No.	Temperatur.	Spannkkräfte beobachtet.		Differenz.
		mm	mm	mm			mm	mm	mm
1	-6°,61	2,75	2,75	0,00	22	+13°,06	10,48	11,17	+0,69
2	-5°,31	2,95	3,04	+0,09	23	13°,10	10,58	11,20	+0,62
3	-3°,64	3,45	3,45	0,00	24	16°,82	13,52	14,24	+0,72
4	-0°,99	4,15	4,21	+0,06	25	23°,30	21,80	21,29	-0,51
5	0°,00	4,59	4,525	-0,065	26	23°,43	21,82	21,38	-0,44
6	—	4,59	—	-0,065	27	23°,83	22,93	21,99	-0,94
7	—	4,44	—	+0,085	*28	23°,85	22,24	22,02	-0,22
8	—	4,54	—	-0,015	29	35°,95	43,96	44,15	+0,19
9	—	4,49	—	+0,035	30	43°,13	63,58	64,83	+1,25
10	—	4,49	—	+0,035	31	44°,89	71,01	71,02	+0,01
11	—	4,54	—	-0,015	*32	44°,90	71°,20	71,06	-0,14
* Mittel		4,525			33	45°,26	71,90	72,39	+0,49
12	+8°,01	7,93	7,97	+0,04	34	45°,46	73,14	73,13	-0,01
13	8°,05	8,07	7,99	-0,08	*35	45°,70	73,74	74,04	+0,30
14	8°,05	8,22	7,99	-0,23	36	45°,77	73,94	74,31	+0,37
*15	11°,34	9,43	9,97	+0,54	37	51°,19	96,35	97,54	+1,19
16	11°,36	9,38	9,99	+0,51	38	51°,36	96,48	98,36	+1,88
17	11°,93	9,88	10,37	+0,59	39	52°,12	101,40	102,12	+0,72
*18	11°,98	9,88	10,41	+0,53	40	54°,16	110,16	112,73	+2,27
19	12°,07	9,93	10,47	+0,54	41	54°,24	111,79	113,17	+1,18
20	12°,72	9,88	10,61	+0,73	42	54°,54	113,10	114,81	+1,71
21	12°,31	10,28	10,64	+0,36	43	54°,64	113,57	115,37	+1,80

No.

1) Piese Annalen, LV, 17.

No.	Temperatur.	Spannkraft beobachtet.	Spannkraft berechnet.	Differenz.	No.	Temperatur.	Spannkraft beobachtet.	Spannkraft berechnet.	Differenz.
44	54°,70	114,55	115,70	+1,15	78	84°,29	421,61	420,35	-1,26
*45	54°,74	114,65	115,92	+1,27	79	84°,56	426,65	424,86	-1,79
46	54°,80	115,15	116,26	+1,11	80	84°,68	427,60	426,88	-0,72
47	54°,83	115,35	116,42	+1,07	81	84°,99	428,89	432,13	+3,24
48	55°,39	118,61	119,59	+0,98	82	85°,12	431,05	434,34	+3,29
49	55°,39	118,86	119,59	+0,73	83	85°,32	434,44	437,77	+3,33
50	55°,56	118,93	120,57	+1,64	84	85°,91	444,69	448,02	+3,33
51	58°,19	135,45	136,55	+1,10	85	86°,21	450,64	453,31	+2,67
52	58°,68	139,13	139,72	+0,59	86	86°,23	450,54	453,67	+3,13
53	72°,59	258,28	260,00	+1,72	87	86°,29	449,90	454,73	+4,83
54	72°,95	265,34	264,02	-1,32	88	86°,29	450,04	454,73	+4,69
55	73°,19	269,74	266,72	-3,02	89	86°,29	450,70	454,73	+4,03
56	74°,00	274,63	276,03	+1,40	90	86°,33	452,05	455,44	+3,39
57	74°,08	275,60	276,96	+1,36	91	88°,79	504,27	501,00	-3,27
58	74°,13	276,53	277,55	+1,02	92	89°,05	506,96	506,03	-0,93
59	74°,47	281,57	281,55	-0,02	93	89°,64	518,07	517,61	-0,46
*60	74°,83	284,97	285,84	+0,87	*94	90°,80	542,54	541,01	-1,53
61	75°,36	288,99	292,27	+3,28	95	91°,34	553,03	552,20	-0,83
62	75°,63	290,72	295,59	+4,87	*96	91°,81	563,50	562,10	-1,40
63	76°,26	300,44	303,46	+3,02	97	93°,57	601,56	600,51	-1,05
64	76°,74	309,55	309,58	+0,03	98	93°,66	601,08	602,53	+1,45
65	76°,79	308,97	310,22	+1,25	99	93°,66	601,78	602,53	+0,75
66	77°,47	320,41	319,08	-1,33	100	97°,85	708,50	703,15	-5,35
67	77°,70	321,01	322,12	+1,11	101	98°,40	722,91	717,35	-5,56
68	78°,33	330,13	330,58	+0,45	102	98°,90	736,90	730,46	-6,44
69	78°,72	332,01	335,91	+3,90	103	99°,03	739,40	733,90	-5,50
70	81°,77	379,54	380,17	+0,63	104	99°,39	743,56	743,49	-0,07
71	81°,89	382,18	382,01	-0,17	105	99°,40	743,10	743,76	+0,66
72	81°,95	385,34	382,93	-2,41	106	99°,47	745,22	745,64	+0,42
73	82°,12	384,33	385,55	+1,22	107	99°,66	746,99	750,76	+3,77
74	82°,12	385,85	385,55	-0,30	108	100°,52	780,06	774,29	-5,77
*75	82°,25	387,15	387,56	+0,41	109	100°,87	779,73	784,07	+4,34
76	82°,84	397,82	396,81	-1,01	110	104°,64	901,70	895,83	-5,87
77	84°,26	420,37	419,85	-0,52	111	104°,68	904,15	897,08	-7,07

Es mag auffallend erscheinen, daß die Beobachtungen noch so große Schwankungen darbieten. Allein wenn man bedenkt, daß 0°,1 C., wenigstens in den Temperaturen über 50° C., schon einen Unterschied der Spannkraft von etwa 2<sup>mm</sup> bedingt, so möchte schwerlich eine größere Genauigkeit zu erwarten seyn. Zwar ist es möglich die Angaben des Luftthermometers bis auf 0°,01 C. genau zu erhalten, aber die möglichen Fehler bei diesen Angaben machen so geringe Temperaturunterschiede unsicher.

Außer solchen in der Beobachtung der Temperatur begründeten Fehlern giebt die Methode selbst noch zu folgenden anderen Veranlassung. Zunächst ist das Einstellen eines Fernrohrs auf eine Quecksilberkuppe durch Spiegelung stets unsicher. Dann bleibt bei der Führung des Fernrohrs längs des Kathetometers die Achse desselben nicht vollkommen parallel. Diesen letzteren Uebelstand habe ich dadurch geringer gemacht, daß ich das Fernrohr immer zu hoch einstellte, dann an das Kathetometer festklemmte, und mittelst der Mikrometerschraube allmählig herabliefs, bis der Faden die Quecksilberkuppe berührte, überhaupt die Mikrometerschraube beim Einstellen immer in demselben Sinne wirken liefs. Mit dieser Vorsicht betrug die Summe der Fehler aller sieben zu einer Beobachtung gehörenden Ablesungen nicht mehr als höchstens  $0,15^{\text{mm}}$ , innerhalb welcher Grenze alle bei  $0^{\circ}$  angestellten Versuche fallen. Ferner könnten die Beobachtungen dadurch fehlerhaft seyn, daß es mir nicht gelungen ist das angewandte Wasser vollständig von Luft zu befreien; weder durch ununterbrochenes und lange fortgesetztes Kochen, noch auch dadurch, daß ich es noch fast kochend durch das Quecksilber in die Höhe steigen liefs. Dieselbe Schwierigkeit hat auch schon Watt und nach ihm Southern erfahren. <sup>1)</sup> Bei gewöhnlicher Temperatur war unter dem Druck der Atmosphäre zwar keine Luft sichtbar, aber wenn durch Verminderung des Drucks und Temperaturerhöhung die Dämpfe sich gebildet hatten, so blieb nach erfolgter Abkühlung ein Luftbläschen über dem Wasser zurück, das indeß unter dem Druck der Atmosphäre nur etwa  $0,5^{\text{mm}}$  im Durchmesser hatte. Nach einigen Stunden war dasselbe stets verschwunden und vom Wasser absorbirt. Wenn dann der Versuch wieder begann, so zeigte sich gewöhnlich die oben erwähnte plötzliche Dampfbildung.

1) Robison, *System of Mech. Phil.* II, 31 und 170.

Da der Raum, der von den Dämpfen in dem Rohre *abd* eingenommen wurde, in meinen Versuchen nie kleiner als 7 Cub. Cent. war, so nahm das Luftbläschen bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre höchstens 0,00001 dieses Raumes ein. Es konnte daher die Spannkraft des Dampfes hierdurch selbst bei 105° C., der höchsten angewandten Temperatur, kaum um 0,000014 zu groß ausfallen.

Endlich liegt die vorzüglichste Fehlerquelle dieser Versuche darin, daß es nicht möglich ist das Luftthermometer und die Dämpfe absolut derselben Temperatur auszusetzen. Daher weichen die Beobachtungen bei 0°, die im schmelzenden Eise gemacht wurden, wo also die Temperatur ganz constant blieb und kein Luftthermometer nöthig war, so wenig von einander ab.

Vergleicht man die gefundenen Werthe mit Dalton's älteren Angaben, die theils durch die Beobachtung des Kochpunkts unter der Glocke der Luftpumpe, und theils durch direkte Messung der Spannkräfte entstanden sind, oder mit der von Biot auf Grund derselben berechneten Tabelle, so sieht man, daß sie von diesen so abweichen, daß die von mir beobachteten Spannkräfte in den niederen Temperaturen durchweg kleiner sind, ebenso auch in den höheren von 88° C. aufwärts, während sie in den mittleren größer ausfallen.

Wiewohl die Spannkraft bei 0° durch die Uebereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen verbürgt ist, so weicht dieselbe doch nicht unbedeutend von den Angaben aller früheren Beobachter ab; und wenn auch die Spannkräfte der in der Nähe von 0° liegenden Temperaturen eine Bestätigung dafür darbieten, daß dieselbe niedriger seyn müsse als man bisher angenommen hat, so ist doch gerade diese Beobachtung für die Aufstellung einer Interpolationsformel von so großer Wichtigkeit, daß es mir wünschenswerth schien dieselbe noch nach einer andern Methode zu prüfen. Ich wählte deshalb die frü-

here wie sie von Gay Lussac ausgeführt worden; überzeugte mich aber, wie viel bei derselben auf die Berücksichtigung der Capillarität ankomme, wenn man genaue Resultate erhalten will.

Es wurde eine Barometerröhre angewendet, die in ihrem oberen Theile rechtwinklig gebogen war, ganz so wie sie Gay Lussac benutzt hat, nur war dieselbe in der Höhe, in welche die Oberfläche des Quecksilbers fiel, mehr als 0,5 Zoll weit, so daß hier keine Capillardepression stattfand. Nachdem in den leeren Raum etwas gut ausgekochtes Wasser eingelassen war, wurde der horizontale Theil der Röhre mit Eis umgeben, um dadurch alles Wasser in diesen überdestilliren zu lassen. Dann wurde auch der vertikale Theil des Raumes, in dem die Dämpfe waren, mit Eis umgeben (wiewohl dieß überflüssig war), und darauf die Höhe mit dem Kathetometer abgelesen. Aber hier zeigte sich eben die Schwierigkeit, die Oberfläche in dem Gefäße zu beobachten. Die verschiedenen Beobachtungen fielen theils niedriger theils höher aus als 4,525, doch erreichten sie niemals den früher angenommenen Werth 5,06. Das Mittel aus denselben würde 4,62 seyn, ich ziehe indess die nach meiner Methode gefundene Zahl 4,525<sup>mm</sup> vor, weil die einzelnen Beobachtungen geringere Abweichungen darbieten.

Um aus den beobachteten Werthen die Spannkraft für die ganzen Grade der Temperatur berechnen zu können, bedurfte es einer Interpolationsformel. Wenn man das Gesetz für die Abhängigkeit der Spannkraft von der Temperatur und allen anderen dabei in Betracht kommenden Größen kannte, so würde man eine theoretische Formel aufstellen können, die gewiß allen anderen vorzuziehen wäre. Aber leider ist dieses Gesetz bis jetzt nicht bekannt. Roche hat eine solche theoretische Formel zu geben versucht, doch sagt der Berichterstatter

der französischen Commission <sup>1)</sup> von den Betrachtungen die ihr zu Grunde liegen, daß sie sich nicht des Beifalls der Physiker erfreuen könnten. In neuerer Zeit hat Wrede <sup>2)</sup> gleichfalls eine theoretische Formel aufgestellt, allein so sinnreich die Herleitung derselben auch ist, so beruht sie doch auf einigen Hypothesen, die noch nicht hinreichend begründet sind. Ich glaubte deshalb mich mit einer rein empirischen Formel begnügen zu müssen, d. h. mit einer solchen, welche die Werthe der Beobachtungen hinreichend genau wiedergiebt.

Man besitzt gegenwärtig schon eine außerordentlich große Anzahl von Formeln für denselben Zweck. Daß keine von diesen für meine Beobachtungen passen könne, da ihre Coëfficienten aus anderen Beobachtungen bestimmt sind, ist einleuchtend, aber es fragte sich, welche Form dieser verschiedenen Gleichungen ihnen wohl am besten entsprechen möchte.

Mehrere Prüfungen der von La Place aufgestellten und von Biot <sup>3)</sup> veränderten Form der Gleichung, welche die Spannkraft durch eine Reihe ausdrückt, die nach steigenden Potenzen der Temperaturen geordnet ist; so wie der von Egen <sup>4)</sup> aufgestellten, welche die Temperatur durch eine Reihe ausdrückt, die nach steigenden Potenzen des Logarithmus der Spannkraft geordnet ist, haben gezeigt, daß diese Formen nur dann mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung zu bringen sind, wenn sämtliche Beobachtungen zur Bestimmung der Coëfficienten benutzt werden. Die Form aber, welche von den französischen Akademikern, von Th. Young, Creighton, Southern, Tredgold und Coriolis, und auch in neuester Zeit von dem Bearbeiter des Artikels *Steam* in

1) *Annales de Chim.* XLIII, 105.

2) Diese Annalen, LIII, 223.

3) Biot, *Traité*, I, 273.

4) Diese Annalen, XXVII, 9.

der *Encyclopaedia Britannica* angewandt ist, und in der die Spannkraft gleich einer Potenz der um eine constante Zahl vermehrten Temperatur multiplicirt mit einem constanten Factor ist, entspricht ihnen, welchen Potenzexponent man auch annehmen mag, weniger gut als die von Roche, August <sup>1)</sup> und Strehlke vorgeschlagene Form, welche auch zugleich die ist, zu welcher die theoretischen Betrachtungen von Wrede geführt haben, und bei der die Spannkraft ausgedrückt ist, durch eine constante Zahl, multiplicirt mit einer andern constanten Zahl, welche in eine Potenz erhoben ist, deren Exponent die Temperatur in Zähler und Nenner enthält, so dass wenn  $e$  die Spannkraft des Dampfes bedeutet, ausgedrückt in Millimetern, und  $t$  die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Skale

$$e = a \cdot b^{\frac{t}{\gamma + t}}$$

ist. Deshalb habe ich diese Form der Gleichung gewählt. Für  $t=0$  wird  $e=a=4,525^{\text{mm}}$ .

$$\text{Für } t=100 \text{ wird } e=760^{\text{mm}} = 4,525 \cdot b^{\frac{100}{\gamma + 100}}$$

Diese Gleichung giebt eine Relation zwischen  $b$  und  $\gamma$ , und es ist nun nur noch übrig eine von diesen beiden Gröfsen aus den Beobachtungen zu bestimmen. Ich habe zu dem Ende die zehn Beobachtungen ausgewählt, die mit einem \* in der Tabelle pag. 240 bezeichnet sind, und aus diesen ist  $\gamma$  nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, wodurch sich ergeben hat  $\gamma=234,69$  und  $\log b=7,4475$ . So dass man erhält

$$e = 4,525 \cdot 10^{\frac{7,4475 t}{234,69 + t}}$$

1) Diese Annalen, XIII, 122 und LVIII, 334.

Zum Vergleich habe ich in der oben pag. 240 gegebenen Tabelle die nach dieser Formel berechneten Werthe von  $e$  den Beobachtungen beigelegt. Die folgende Tabelle enthält die nach derselben Formel berechneten Spannkkräfte für alle ganzen Grade von  $-20^{\circ}$  bis  $+118^{\circ}$  C.

Tafel der Spannkkräfte berechnet nach der Formel

$$7,4475 t$$

$$234,69 + t$$

$$e = 4,525 \cdot 10$$

$t$	$e$	$t$	$e$	$t$	$e$	$t$	$e$	$t$	$e$
$^{\circ}$ C.	mm	$^{\circ}$ C.	mm	$^{\circ}$ C.	mm	$^{\circ}$ C.	mm	$^{\circ}$ C.	mm
-20	0,916	+8	7,964	36	44,268	64	178,397	92	566,147
-19	0,999	9	8,525	37	46,758	65	186,601	93	587,836
-18	1,089	10	9,126	38	49,368	66	195,124	94	610,217
-17	1,186	11	9,751	39	52,103	67	203,975	95	633,305
-16	1,290	12	10,421	40	54,969	68	213,166	96	657,120
-15	1,403	13	11,130	41	57,969	69	222,706	97	681,683
-14	1,525	14	11,882	42	61,109	70	232,606	98	707,000
-13	1,655	15	12,677	43	64,396	71	242,877	99	733,100
-12	1,796	16	13,519	44	67,833	72	253,530	100	760,000
-11	1,947	17	14,409	45	71,427	73	264,577	101	787,718
-10	2,109	18	15,351	46	75,185	74	276,029	102	816,273
-9	2,284	19	16,345	47	79,111	75	287,898	103	845,683
-8	2,471	20	17,396	48	83,212	76	300,193	104	875,971
-7	2,671	21	18,505	49	87,494	77	312,934	105	907,157
-6	2,886	22	19,675	50	91,965	78	326,127	106	939,260
-5	3,115	23	20,909	51	96,630	79	339,786	107	972,296
-4	3,361	24	22,211	52	101,497	80	353,926	108	1006,300
-3	3,624	25	23,582	53	106,572	81	368,558	109	1041,278
-2	3,905	26	25,026	54	111,864	82	383,697	110	1077,261
-1	4,205	27	26,547	55	117,378	83	399,357	111	1114,268
0	4,525	28	28,148	56	123,124	84	415,552	112	1152,321
+1	4,867	29	29,832	57	129,109	85	432,295	113	1191,444
+2	5,231	30	31,602	58	135,341	86	449,603	114	1231,660
+3	5,619	31	33,464	59	141,829	87	467,489	115	1272,986
+4	6,032	32	35,419	60	148,579	88	485,970	116	1315,462
+5	6,471	33	37,473	61	155,603	89	505,060	117	1359,094
+6	6,939	34	39,630	62	162,908	90	524,775	118	1403,915
+7	7,436	35	41,893	63	170,502	91	545,133		

## II. Ueber die Kraft welche zur Erzeugung von Dämpfen erforderlich ist; von Demselben.

---

Vorher habe ich pag. 236 erwähnt, daß das Wasser in dem ausgekochten Schenkel der *U* förmigen Röhre *abd* gewöhnlich nicht früher in Dampfgestalt überging, als bis es sich unter einem Drucke befand, der um mehr Zoll Quecksilber niedriger war als der, welcher der Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur entsprach, daß aber dann die Dampfbildung plötzlich und mit großer Heftigkeit eintrat. Diese Erscheinung hat, wie ich erst später gefunden habe, auch schon Watt <sup>1)</sup> und nach ihm Southern in ganz ähnlicher Art bei den Barometerröhren beobachtet, die sie zu ihren Versuchen anwandten. Allein weder sie noch sonst Jemand hat seitdem eine Folgerung aus diesem Phänomen gezogen.

Offenbar aber war hier die zur Entwicklung des Dampfes nöthige Kraft größer als die Spannkraft des Dampfes bei der vorhandenen Temperatur. Wollte man annehmen, daß in Folge der Anziehung zwischen Glas und Wasser die Dampfbildung erschwert worden sey, so ist nicht einzusehen, warum alsdann sich nicht die Theile des Wassers von einander trennten, um so mehr als dasselbe stets in solcher Quantität vorhanden war, und einen so großen Raum einnahm, daß die Anziehung des Glases sich unmöglich auf die inneren Theile desselben erstrecken konnte.

Es bleibt deshalb nur übrig anzunehmen, daß die Kraft, welche zur Erzeugung des Dampfes erfordert wird, deshalb größer sey als seine Spannkraft, oder die Kraft

1) Robison, *System of Mechan. Phil. II*, 31 u. 170.

welche er zu seinem Bestehen nöthig hat, weil die Cohäsion der Flüssigkeit, auf welcher ihr tropfbarer Zustand beruht, überwunden werden muß.

Dafs die Cohäsion bei der Dampfbildung aufgehoben werden müsse, ist schon früher ausgesprochen worden, aber man hat sie für ganz unbedeutend erachtet und vernachlässigt. Deshalb hat auch Niemand die Folgerung daraus gezogen, dafs das Theilchen der Flüssigkeit, das sich in Dampf verwandeln soll, stets eine höhere Temperatur haben müsse als der Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur entspricht.

Wenn die Flüssigkeit nur verdunstet, wird es nicht möglich seyn zu beobachten, ob sie eine höhere Temperatur habe, als der entweichende Dampf, weil die Verdunstung nur von der Oberfläche ausgeht, und der tiefere Theil der Flüssigkeit eine ganz andere Temperatur haben kann. Auch wird selbst an der Oberfläche die Flüssigkeit nicht viel wärmer seyn können als der Dampf, weil da, wo sie mit Luft in Berührung ist, ihre Theile nicht mit eben so grofser Kraft zurückgehalten werden als im Innern, wo jedes Theilchen von allen Seiten mit gleichartigen Theilchen umgeben ist. Deshalb trat auch die oben erwähnte Erscheinung niemals ein, wenn über dem Wasser sich eine Luftblase befand, selbst wenn diese noch so klein war.

Bei dem Kochen hingegen, wo die Dampfbildung vom Boden ausgeht, wird die Flüssigkeit stets wärmer seyn als der sich entwickelnde Dampf. Am deutlichsten zeigt sich dies bei den kochenden Salzlösungen. Bei diesen ist die Cohäsion zwischen Wasser und Salz gröfser als zwischen den Theilen des Wassers unter sich, deshalb ist auch eine höhere Temperatur erforderlich um diese Cohäsion zu überwinden. Ausserdem muß der Dampf, so lange er noch in der Salzlösung ist, eine dieser hohen Temperatur entsprechende Spannkraft behalten, sonst würde er durch die Anziehung des Salzes wie-

der tropfbar werden. Diefs geht schon daraus hervor, dafs durch Einbringen eines Salzes, z. B. Soda zu dem in dem leeren Raum eines Barometers befindlichen Wasser, die Spannkraft desselben sich sogleich vermindert. <sup>1)</sup> Um diefs aber noch überzeugender darzuthun, habe ich in die Röhre *abd*, welche zur Erzeugung des Dampfes benutzt wurde, Wasser gebracht und sie einer Temperatur von  $100^{\circ}$  C. ausgesetzt. Die hierbei entstandenen Wasserdämpfe hatten eine Spannkraft gleich dem Druck der Atmosphäre. Liefs ich nun aber eine Auflösung von Kochsalz zu dem Wasser treten, so verminderte sich sogleich die Spannkraft der Dämpfe und zwar um mehrere Zoll Quecksilber.

Ebenso leitete ich die Dämpfe von kochendem Wasser, die eine Temperatur von  $100^{\circ}$  C. hatten, in eine Auflösung von Kochsalz, die in einem Wasserbade auf  $100^{\circ}$  C. erhalten wurde. Der Erfolg war, dafs die Salzlösung bis  $107^{\circ}$  C. erwärmt wurde, wiewohl der erwärmende Körper, die Wasserdämpfe, nicht wärmer als  $100^{\circ}$  C. waren. Diese aber wurden von der Kochsalzlösung absorbirt, und gaben ihre latente Wärme so lange an dieselbe ab, bis sie eine Temperatur erreicht hatte, bei welcher die Spannkraft der Wasserdämpfe hinreichte, um ausser dem Druck der Atmosphäre auch die Cohäsion zwischen Wasser und Salz zu überwinden, das ist die Temperatur bei welcher die Salzauflösung kocht. Allmählig verdünnte sich die Lösung und damit sank auch ihre Temperatur. Füge man dann neues Kochsalz hinzu, so stieg dieselbe wieder bis zu dem der neuen Concentration entsprechenden Kochpunkt.

Anders als mit den Salzlösungen verhält es sich mit reinem Wasser, oder jeder, anderen reinen kochenden Flüssigkeit. Auch bei diesem mufs das Theilchen, das sich in Dampf verwandeln soll, eine so hohe Tempera-

1) Biot, *Traité de Phys.* I, p. 285.

tur haben, daß die Spannkraft seiner Dämpfe nicht nur hinreicht den Druck, sondern auch die Cohäsion zu überwinden. Die bei dieser höheren Temperatur gebildeten Dämpfe dehnen sich indefs, da sie von dem vorhandenen Wasser nicht mehr angezogen werden, noch innerhalb der Flüssigkeit aus, entsprechend dem Druck unter dem sie sich befinden. Daher kann die Temperatur von kochendem Wasser nie so hoch seyn als von einer Salzlösung. Aber dennoch hat in der That das kochende Wasser stets eine höhere Temperatur als der entweichende Dampf, wie auch Herr Marcet <sup>1)</sup> vor Kurzem durch Versuche gezeigt hat.

Daß dieselbe aber gewöhnlich nur sehr wenig höher ist, beruht auf Folgendem:

Wenn eine Flüssigkeit in einem Gefäße kocht, von dessen Wänden sie stärker angezogen wird als ihre Theile sich unter einander anziehen, so werden sich diese Theile leichter von einander als von den Wänden des Gefäßes trennen. Deshalb kann die Flüssigkeit in solchen Gefäßen keine höhere Temperatur annehmen, als die, bei welcher die Spannkraft der Dämpfe hinreicht, um den Druck und die Cohäsion der Flüssigkeit zu überwinden. Diese Temperatur ist die höchste welche die Flüssigkeit unter dem vorhandenen Drucke annehmen kann, und sie würde diese zeigen, wenn man sie könnte in Gefäßen kochen lassen, die gleichsam aus derselben Flüssigkeit gebildet wären, oder, wie schon gesagt, in Gefäßen, deren Wände sie überall stärker zurückhalten, als ihre Theile sich unter einander anziehen. Kocht dieselbe hingegen in einem Gefäße von dessen Wänden sie mit geringerer Kraft zurück gehalten wird als von ihren gleichartigen Theilen, so wird auch nur eine geringere Kraft nöthig seyn, um sie von diesen Wänden, als um sie von ihren gleichartigen Theilen zu trennen, und es wird daher hier

1) Diese Annalen, LVII, 218.

die Dampfbildung leichter erfolgen. Daher ist der Kochpunkt um so niedriger, je geringer die Anziehung der Wände oder irgend eines anwesenden Körpers zur Flüssigkeit ist. Derselbe kann also durch die Wände des Gefäßes wohl erniedrigt, niemals aber erhöht werden, wenigstens nicht über die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit ohne Anwesenheit eines fremden Körpers kochen würde. Man sollte aber glauben, daß eine glatte metallische Oberfläche, da sie das Wasser stärker anzieht als die Theile des Wassers einander, keine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Kochpunkts herbeiführen müsse, während die Erfahrung das Gegentheil lehrt. Allein wenn man eine metallische Oberfläche, selbst wenn sie ganz vollständig gereinigt ist, in Wasser taucht, so haftet dasselbe zwar im allgemeinen, aber es finden sich stets einzelne Stellen, an denen es nicht haftet, und von denen es sich zurückzieht, wo also die Anziehung zum Wasser geringer ist, als die der Wassertheile zu einander. Ganz ebenso verhält es sich mit Glas, nur wenn dieß durch kochende Schwefel- oder Salpetersäure gereinigt ist, bildet das Wasser einen continuirlichen Ueberzug, sonst finden sich immer einzelne Stellen an denen es nicht haftet. Daher ist auch in so gereinigten Glasgefäßen der Kochpunkt, wie Herr Marcet gezeigt hat, oft um  $5^{\circ}$  C. höher, als die Temperatur der entweichenden Dämpfe, und wahrscheinlich ist dieß auch die Temperatur bei welcher das Wasser ohne Anwesenheit eines fremden Körpers kochen würde. Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich zwar den Kochpunkt nicht um  $5^{\circ}$  C., was man, wie Herr Marcet anführt, nicht immer leicht erreicht, aber doch um mehr Grade höher gefunden als die Temperatur der entweichenden Dämpfe. Außerdem habe ich eine Platinschaale durch schmelzendes kaustisches Kali und nachher durch Schwefelsäure zu reinigen versucht, und dadurch ist es mir gleichfalls gelungen den Kochpunkt des Wassers in derselben zu erhöhen, aber doch nicht

so bedeutend als bei dem Glase. Wahrscheinlich liegt dieß daran, daß meine Platinschaale schon mehrfach gebraucht, und nicht frei von feinen Rissen und Schrammen war, die hier ähnlich wirkten wie pulverförmige Substanzen. Denn durch diese wird bekanntlich der Kochpunkt am meisten erniedrigt, so daß durch Einbringen von pulverförmigem Glas oder Metall in kochendes Wasser die Temperatur desselben kaum von der der entweichenden Dämpfe zu unterscheiden ist.

Bedenkt man noch, daß an jedem hineinfallenden Stäubchen die Adhäsion des Wassers geringer als die Cohäsion seiner Theile ist, und daß durch die mannigfaltigsten Umstände die Adhäsion der festen Körper verändert wird, so daß, wie die neusten Entdeckungen zeigen, das Licht, die Wärme, die Elektricität, ja selbst die bloße Nähe einer andern Substanz, die Oberfläche eines Körpers so modificiren, daß die Dämpfe von Wasser und Quecksilber sich an den verschiedenen Stellen verschieden anlegen, so kann es nicht auffallend seyn, wenn die Gegenwart von Metall oder Glas nur in seltenen Fällen den Kochpunkt der Flüssigkeit nicht erniedrigt. Nicht nur nach der verschiedenen Natur der Gefäße und ihrer Reinheit ist diese Erniedrigung und folglich die Temperatur des Kochpunkts verschieden, sondern auch jedes Stäubchen, das in die Flüssigkeit fällt, ändert die Verhältnisse der Adhäsion, und folglich den Kochpunkt. Aber wenn man die Flüssigkeit auch gegen allen Staub, und die anwesenden Körper gegen jede Veränderung schützt, so schwankt der Kochpunkt doch beständig. Sobald nämlich die Temperatur hoch genug ist, um an irgend einer Stelle die Cohäsion zu überwinden und Dämpfe zu bilden, so dehnen sich diese noch in der Flüssigkeit aus, und indem sie hierbei die dem Drucke entsprechende Spannung und Temperatur annehmen, kühlen sie die Flüssigkeit ab. Kocht diese bei einer Temperatur die um mehr Grade höher ist als die der entweichenden Dämpfe, so ist die

Ausdehnung dieser letzteren bedeutend und die jedesmalige Abkühlung der Flüssigkeit ist dieser Ausdehnung entsprechend, worauf dann wieder eine ziemliche Zeit vergeht bis ihre Temperatur hoch genug ist, um die Cohäsion zu überwinden. Daher schwankt ein empfindliches Thermometer in einer solchen kochenden Flüssigkeit beständig, und das Entweichen der Dämpfe ist stets mit einer Art von Stößen verbunden. Ist hingegen der Kochpunkt durch die Gegenwart von pulverförmigen Substanzen oder Dräthen nur unbedeutend höher als die Temperatur der entweichenden Dämpfe, so findet auch nur eine unbedeutende Ausdehnung der Dämpfe statt, und während der Kochpunkt fast ganz constant bleibt, ist jedes plötzliche Aufkochen und das Stößen vermieden.

Es giebt kein älteres und häufiger wiederholtes physikalisches Experiment als Wasser zu kochen, aber dennoch ist der wahre Vorgang hierbei nicht hinreichend bekannt gewesen, und auch jetzt bleibt noch manches unerklärt zurück.

### III. *Ueber die Gesetze der Elektromagnete;* *von M. Jacobi und E. Lenz.*

(Aus dem *Bullet. de la Classe phys. math. de l'acad. de St. Petersb.*, T. II, p. 65.)

#### Zweite Abtheilung.

25) In der ersten Abtheilung <sup>1)</sup> dieser Abhandlung haben wir gezeigt, nach welchen Gesetzen ein gegebener Eisenkern durch den galvanischen Strom magnetisirt wird, und wir haben, wie man sich erinnern wird, das Resultat erhalten: dals bei einer gegebenen Oberfläche der

1) *Annalen*, Bd. XLVII, S. 225.

Batterie und einer bestimmten Dicke der Umwicklung, die elektromagnetische Induction eines gegebenen Eisenkerns eines bestimmten Maximums fähig ist. Dieses Maximum selbst kann aber auf sehr verschiedene Weise erreicht werden, wenn nur, wie man aus den für verschiedene Fälle gegebenen Bedingungsgleichungen leicht ersieht, die Batterie so angeordnet ist, daß der Leitungswiderstand derselben dem Leitungswiderstande des umwickelnden Drathes oder Streifens gleich ist. Es entsteht nun die Frage, welchen relativen Einfluß die Dimensionen des Eisenkerns auf die Quantität des in ihm erregten Magnetismus ausüben, und zwar wollen wir zuerst den Fall betrachten, wo Eisenstangen von gleicher Länge, aber von verschiedener Dicke, elektromagnetisch erregt werden sollen.

VI. Welchen Einfluß hat die Dicke des Eisenkerns auf den in ihm erregten Magnetismus?

26) Die Beobachtungen, welche wir schon früher mit Eisencylindern von verschiedener Dicke angestellt hatten, und welche sich in Tabelle III a und b S. 242 und 243 a. a. O. aufgezeichnet finden, hätten zur Beantwortung dieser Frage beitragen können, wenn nicht hierbei zu beachten wäre, daß diese Beobachtungen nicht unmittelbar hinter einander angestellt werden konnten. Es waren darüber mehrere Wochen verflossen, während welcher Zeit sich die Angaben des Multipliers und der Waage verändert haben konnten, da wir nicht im Stande gewesen waren, die Beobachtungen in einem gesonderten Locale, mit fester Aufstellung der Instrumente anzustellen. In der That hatten wir bereits a. a. O. S. 235 bemerkt, daß die Versuche mit dem Cylinder von zwei Zoll Durchmesser mit den übrigen nicht vergleichbar wären, weil man sich genöthigt gesehen hatte, eine Veränderung an der Waage vorzunehmen, ohne auf die ursprüngliche Einheit wieder zurückgehen zu können. Bei

den früheren Versuchen war der Einfluß, welchen die Dicke der Cylinder ausübt, in Bezug auf diese selbst, eine Nebenrücksicht gewesen, indem man nur beabsichtigt hatte, das Gesetz: daß der im weichen Eisen durch galvanische Ströme hervorgerufene Magnetismus, diesen Strömen proportional sey, mit einer allen praktischen Bedürfnissen entsprechenden Genauigkeit, auch auf Eisenstangen von verschiedenem Durchmesser auszudehnen. Indem wir aber der Beantwortung der gegenwärtigen Frage näher traten, fanden wir es nicht nur nothwendig die Versuche mit den Eisencylindern von verschiedenem Durchmesser unter Einwirkung desselben constant erhaltenen Stromes unmittelbar hinter einander anzustellen, sondern auch die Elemente zu vermehren, die zur Entdeckung eines Gesetzes dienen konnten. Die früheren Versuche hatten wir nur mit sechs Eisencylindern angestellt; wir ließen daher noch vier andere Cylinder von geringerem Durchmesser anfertigen, so daß wir jetzt zehn Cylinder von  $\frac{1}{6}$ ",  $\frac{1}{3}$ ",  $\frac{1}{2}$ ",  $\frac{2}{3}$ ",  $\frac{5}{6}$ ", 1",  $1\frac{1}{2}$ ", 2",  $2\frac{1}{2}$ " und 3" Durchmesser zu benutzen im Stande waren. Ueber größere Dimensionen hinauszugehen hielten wir nicht für rathsam. Die Beobachtungsmethode war die nämliche wie die, deren wir uns bei den Versuchen der ersten Abtheilung bedient hatten. Es wurden zwei Drathspiralen über einander angewendet, wovon jede auf eine Hülse von Messingblech gewunden war. Diese Hülsen hatten der Länge nach einen Schlitz, um einen in denselben inducirten Strom zu vermeiden. Die unterste Spirale war auf den Cylinder von 3" Durchmesser unmittelbar aufgeschoben; die Cylinder von geringerem Durchmesser waren von Holzhülsen umgeben, um immer genau in der Axe der Spiralen erhalten zu werden. Die äußere Spirale wurde mit der Batterie, die innere mit dem Inductionsmultiplikator verbunden. Der constante Strom wurde durch 1,3 Gr. an der Waage gemessen. Die Stärke des die Nadel momentan ablenkenden und dem Magnetismus des

des Eisenkerns proportionalen magnetoelektrischen Stroms, ist, wie man weiß, bei diesen Versuchen dem Sinus des halben Ablenkungswinkels proportional. In der folgenden Tabelle IX. sind die Resultate der Beobachtungen zusammengestellt. Die erste Columnne enthält die Durchmesser der Cylinder, die zweite die beobachteten Winkel, welche die Mittel aus vier Beobachtungen sind, die, wie früher, auch hier jedesmal angestellt wurden, um die Excentricität und die Torsion des Fadens zu eliminiren; die dritte Columnne endlich giebt die Magnetismen der verschiedenen Eisenkerne  $M = \sin \frac{1}{2} \alpha$ .

Tabelle IX.

Durchmesser der Cylinder in engl. Zoll.	Ablenkung $\alpha$ .	Magnetismus d. Eisenkerns $M = \sin \frac{1}{2} \alpha$ .
0	6° 42'	0,05834
$\frac{1}{8}$	10 40,5	0,09302
$\frac{1}{4}$	16 45	0,14565
$\frac{1}{2}$	19 34,5	0,17000
$\frac{3}{4}$	23 10,5	0,20086
$\frac{5}{8}$	25 1,5	0,21665
1	26 58,5	0,23323
$1\frac{1}{2}$	35 24	0,30403
2	42 58,5	0,36630
$2\frac{1}{2}$	50 24	0,42577
3	60 45	0,50565

Die erste Beobachtung für den Durchmesser = 0 wurde ohne Eisenkern angestellt und giebt die magneto-elektrische Induction, welche die elektromagnetische Spirale für sich auf die Inductionsspirale ausübt.

27) Eine zweite Beobachtungsreihe, deren Resultat Tabelle X. enthält, wurde mit denselben Eisencylindern, aber so ausgeführt, daß die galvanischen Spiralen ihre respectiven Eisenkerne dicht umschlossen, und die mit dem Multiplicator verbundenen Inductionsspiralen unmittelbar darüber gewunden waren. Da aber letztere von

verschiedener Länge waren, so hätte ihr Leitungswiderstand besonders ermittelt und auf die bekannte Weise in Rechnung gebracht werden müssen. Wir zogen es aber vor, alle zehn Inductionsspiralen hintereinander zu einer fortlaufenden Kette zu verbinden, welche immer im magnetoelektrischen Kreise blieb, und so zusammen mit dem Multiplicator einen unveränderlichen Leitungswiderstand darbot. Die galvanischen Spiralen wurden aber, wie sich von selbst versteht, eine nach der andern mit der Batterie verbunden. Es tritt noch der Umstand ein, dafs, da der mit Baumwolle besponnene Drath, der zu den Spiralen benutzt wurde, nicht von genau gleicher Dicke war, man auf den gleich langen Cylindern eine ungleiche Anzahl Windungen erhielt. Da indessen, wie wir wissen, sowohl die galvanische als auch die magnetoelektrische Induction bei gleichen Strömen der Anzahl der Windungen proportional ist, so läfst sich dieser Umstand leicht in Rechnung bringen. Ist nämlich die Anzahl Windungen der Inductionsspirale  $=m$ , die der gal-

vanischen  $=n$ , so ist  $\frac{M}{m.n}$  die mittlere Wirkung von einer Windung der galvanischen und einer Windung der Inductionsspirale. Die vierte Columnne, welche nach der Formel  $\alpha = 2 \text{ arc. sin } \frac{1}{2} \alpha \cdot \frac{10000}{m.n}$  berechnet ist, enthält da-

her die auf eine und dieselbe Einheit gebrachten Ablenkungen, die man erhalten haben würde, wenn jede galvanische und jede Inductionsspirale gerade aus 100 Windungen bestanden hätte. Die fünfte Columnne enthält also nicht den unmittelbar beobachteten, sondern den auf die gleiche Anzahl Windungen reducirten Magnetismus der Eisenkerne oder

$$M = \frac{10000}{m.n} \sin \frac{1}{2} \alpha = \sin \frac{1}{2} \alpha'.$$

Es ist noch hinzuzufügen, dafs bei diesen Versuchen der constante Strom nicht an der Waage beobachtet wurde,

sondern dafs man sich hiezu eines Multiplicators bediente, dessen Limbus in  $\frac{1}{3}$  Grade eingetheilt war, und an welchem man noch mit Bequemlichkeit 2—3 Minuten schätzen konnte.

Tabelle X.

Durchmesser der Eisency- linder in Zoll.	<i>m.n</i>	Beobachteter Winkel $\alpha$ .	Corrigirter Winkel $\alpha'$ .	Magnetismus d. Eisenkerns $M = \sin \frac{1}{2} \alpha'$ .
$\frac{1}{16}$	8556	6° 7',5	7° 8'	0,06244
$\frac{1}{8}$	7482	11 40,5	15 38	0,13603
$\frac{1}{4}$	7140	13 43,5	19 16	0,16735
$\frac{3}{8}$	7482	17 45	23 48	0,20620
$\frac{1}{2}$	6320	16 36	26 24	0,22841
1	6806	19 31,5	28 52	0,24914
$1\frac{1}{2}$	7140	26 15	37 6	0,31803
2	6970	33 10,5	48 20	0,40946
$2\frac{1}{2}$	6480	37 7,5	58 54	0,49127
3	7482	49 7,5	67 30	0,55558

28) Die in Tabelle IX u. X. enthaltenen Versuche sind auf Tafel IV. Figur 1. graphisch dargestellt worden, und zwar so, dafs die Durchmesser der Cylinder die Abscissen, die ertheilten Magnetismen aber die Ordinaten bilden. Um die Zeichnung nicht zu verwirren sind die Curven über einander gezeichnet, und zwar die graphische Darstellung von Tabelle X. über der von Tab. IX. Ein Blick auf diese Zeichnung lehrt uns, dafs die Curven im Allgemeinen einen gleichen Zug beobachten, der sich einzelner Sprünge ungeachtet gewissermafsen der geraden Linie nähert. Dafs die Curven in aller Strenge gerade Linien seyen, ist kaum vorauszusetzen, indessen wäre doch zu untersuchen, ob nicht die Annahme einer solchen Linie den praktischen Bedürfnissen genügend entspräche. Mit einer solchen Annäherung dürfte man, vorläufig wenigstens, zufrieden seyn, in Betracht der zahlreichen Fehlerquellen, welchen diese Untersuchungen und

die angewandte Methode ausgesetzt sind, und von welchen die wichtigste, alle andern überwiegende Fehlerquelle die ist, welche aus der qualitativen Verschiedenheit der Eisencylinder und dem in ihnen selbst stattfindenden Mangel an Homogenität zuzuschreiben ist. Die sechs Eisencylinder, welche gleichfalls zu unsern frühern Versuchen gedient hatten, waren sorgfältig aus einer und derselben Eisensorte geschmiedet worden, die vier andern aber, von  $\frac{1}{6}$ ",  $\frac{1}{3}$ ",  $\frac{2}{3}$ " und  $\frac{5}{6}$ " Durchmesser, hatte man später, da dieselbe Eisensorte nicht mehr erhalten werden konnte, aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Rundeisen angefertigt. In der That aber sehen wir bei beiden Curven, daß die mit 1, 4 und 5 bezeichneten Cylinder am meisten von einer regelmässigen Richtung abweichen, daß aber die früher angefertigten Cylinder, so wie der mit 2 bezeichnete von  $\frac{1}{3}$ " Durchmesser, nicht *mehr* von der geraden Linie abweichen, als den Beobachtungsfehlern zugestanden werden dürfte, wozu wir aber nicht bloß die Fehler in der Ablesung der Abweichung der Multiplicatornadel rechnen, sondern auch die, welche von der Bestimmung der Durchmesser der Cylinder, von den Schwankungen in der Constanz des Stromes <sup>1)</sup> von möglichen Fehlern bei der Umwicklung und endlich von den Verschiedenheiten im Eisen herrühren. Bei der ersten Versuchsreihe ist außerdem noch der Abstand der Spiralen von ihrem Eisenkerne zu berücksichtigen, welcher für alle Cylinder verschieden war, und welcher, da er nach Art. 13 u. f. von einigem Einflusse ist, uns zu der zweiten Versuchsreihe veranlaßt hatte, bei welcher die Spiralen die Cylinder dicht umschlossen. Indessen zeigt

- 1) Die Versuche sind im Anfange des Jahres 1838 angestellt worden, wo die constanten Ketten zwar schon bekannt, aber noch nicht recht im Gebrauche waren. Ebenso war der, bei solchen Versuchen unentbehrliche Stromregulator (Volt'agometer) noch nicht erfunden. Die Constanz des Stromes wurde wie früher, durch tieferes oder geringeres Eintauchen der Batterie in die Flüssigkeit, erhalten.

sich bei der graphischen Verzeichnung der beiden Curven keine Verschiedenheit, welche dem letztgenannten Umstande zuzuschreiben wäre.

Wir haben nun unsere Beobachtungen nach der Formel

$$M=y+bx$$

berechnet, wo  $b$  der Durchmesser der Cylinder in Zollen, und  $y$  und  $x$  die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen berechneten Constanten sind. Hierbei muß es indessen vorläufig ganz und gar dahingestellt bleiben, ob dieses Gesetz der geraden Linie, oder der Annäherung zu derselben, bis zu den äußersten Extremen der verschwindend kleinen Durchmesser, werde beibehalten werden können. Bei der Berechnung der Constanten haben wir aus den oben angeführten Gründen die Cylinder von  $\frac{1}{6}$ ",  $\frac{2}{3}$ " und  $\frac{5}{6}$ " nicht mit hinzugezogen. Die Tabelle XI. enthält die Berechnung der ersten Versuchsreihe nach der Formel

$$M=0,10196+0,13264.b$$

und die Tabelle XII. die Berechnung der zweiten Versuchsreihe nach der Formel

$$M=0,08664+0,15880.b$$

Die in der dritten Columnne aufgeführten Winkel sind

$$\alpha'=2\text{arc.sin}(M).$$

Tabelle XI.

Durchmesser der Cylinder in Zollen.	Beobachteter Winkel $\alpha$ .	Berechneter Winkel $\alpha$ .	Differenz.
$\frac{1}{3}$	16° 45'	16° 48'	— 3'
$\frac{1}{2}$	19 34,5	19 22	+12,5
1	26 58,5	27 8	— 9,5
$1\frac{1}{2}$	35 24	35 2	+22
2	42 58,5	43 6	— 7,5
$2\frac{1}{2}$	50 24	51 24	— 1
3	60 45	59 58	+47

Tabelle XII.

Durchmesser der Cylinder in Zollen.	Beobachteter u. reducirter Winkel $\alpha'$ .	Berechneter Winkel $\alpha'$ .	Differenz.
$\frac{1}{3}$	15° 38'	16° 2'	— 24'
$\frac{1}{2}$	19 16	19 6	+ 10
1	28 52	28 26	+ 26
$1\frac{1}{2}$	37 6	37 54	— 48
2	48 20	47 42	+ 38
$2\frac{1}{2}$	58 54	57 52	+1° 2
3	67 30	68 32	—1 2

Die den beiden angeführten Formeln entsprechenden geraden Linien sind ebenfalls graphisch verzeichnet, und wenn auch die Differenzen die Größe der Beobachtungsfehler am Multiplicator bedeutend übersteigen, so können sie dennoch den oben angeführten zufälligen Umständen um so eher zugeschrieben werden, als die Zeichen der Differenzen eine fast regelmäßige Abwechselung darbieten, so daß die Curven entweder wirklich gerade Linien sind, oder als ihnen sehr nahe betrachtet werden können. Jedenfalls, und darauf kommt es eben an, ist der Einfluß der Masse der Cylinder von keiner namhaften Bedeutung, besonders wenn man von Cylindern sehr geringen Durchmessers abstrahirt, so daß wir für die meisten praktischen Bedürfnisse den Satz annehmen können:

*Daß bei massiven Eisencylindern von gleicher Länge und von mehr als  $\frac{1}{3}$ " Durchmesser, die durch galvanische Ströme von gleicher Stärke und durch Spiralen von einer gleichen Anzahl Windungen ertheilten Magnetismen, den Durchmessern dieser Cylinder proportional sind.*

Wir können nicht umhin, bei dieser Gelegenheit an die bekannten Barlow'schen Versuche zu erinnern, wonach die magnetische Induction des weichen Eisens durch den terrestrischen Magnetismus, nicht von der Masse, sondern nur von der Oberfläche abhängt, und derjenigen

Versuche zu erwähnen, welche Herr Professor Parrot in Dörsat, und einer von uns angestellt hatten. Auch diese Versuche (s. *Bulletin scientifique*, Tom. I, p. 121, Tom. II, p. 37) haben zu analogen Resultaten geführt.

Es geht nun aus unserm Gesetze hervor, daß wenn es sich darum handelt, Inductionsströme durch elektromagnetische Erregung des weichen Eisens zu erzeugen, es in ökonomischer Beziehung vortheilhaft ist, sich der Eisenstangen von größerer Anzahl aber von geringerem Durchmesser zu bedienen, statt nur eine einzige Eisenstange, aber von vielfachem Durchmesser, zu wählen, vorausgesetzt nämlich, daß man auf eine gewisse Länge beschränkt ist. Soll z. B. ein  $n$ facher Magnetismus erzeugt werden, so bedürfte man im erstern Falle nur eines  $n$ fachen, im letztern Falle aber eines  $n^2$ fachen Gewichts an Eisen.

29) Es wäre nun wohl wünschenswerth gewesen, auch den freien Magnetismus der Endflächen dieser Eisenstangen von verschiedenem Durchmesser untersuchen und vergleichen zu können. Indessen setzten sich allen den bekannten Methoden, welche bei solchen Untersuchungen angewendet werden könnten, so viele materielle Schwierigkeiten entgegen, daß kaum mit einiger Sicherheit genaue Resultate erwartet werden können. Auf der andern Seite scheint übrigens eine solche Untersuchung vorläufig entbehrt werden zu können, da sie gewissermaßen nur zur Controle unseres oben ausgesprochenen Gesetzes dienen würde. Da wir nämlich annehmen können, daß die totalen Quantitäten des entwickelten Magnetismus, die wir gemessen haben, auf die Oberfläche unserer Cylinder gleichartig verbreitet sind, so daß jedes Element der Oberfläche, das von der Grundfläche gleich weit entfernt ist, auch einen gleichen Magnetismus besitzt, so ist kein Grund vorhanden, warum nicht am Umfange dieser Grundflächen dasselbe stattfinden müsse. Wir können hierbei ganz von der Art und Weise der Verthei-

lung abstrahiren, welche der Länge nach stattfindet, und da diese bei allen Cylindern gleich ist, auch annehmen, daß der freie Magnetismus der Ränder sich gleichfalls wie deren Durchmesser verhalten werde, so daß also z. B. die Tragkräfte dieser Cylinder, wenn man einen Anker an ihre Grundflächen anlegt, sich ebenfalls wie die Durchmesser verhalten werden. Auf diesen Grundflächen selbst wird zwar der freie Magnetismus nicht mehr gleichartig vertheilt seyn, da man aber weiß, daß die bei Weitem stärkere Wirkung immer am Umfange stattfindet, so dürften die Unterschiede bei der Annahme der Tragkräfte im Verhältnisse zu den Durchmessern nicht sehr bedeutend werden.

Anders verhält es sich aber bei Stangen von verschiedener Länge, bei denen die totalen Quantitäten des entwickelten Magnetismus nicht *allein* abhängig sind von der Anzahl der elektromagnetisch erregten Windungen, wovon man sich leicht durch den stärkern Inductionsstrom überzeugen kann, den man erhält, wenn man an einer mit einer elektromagnetischen und einer magnetoelektrischen Doppelspirale umgebenen Eisenstange einen Anker anlegt. Hiebei genügt es also nicht allein den totalen Magnetismus zu kennen, sondern es erscheint auch nothwendig, das Gesetz von dessen Vertheilung aufzusuchen. Ebenso ist es unumgänglich nöthig den *relativen freien Magnetismus der Endflächen* bei den Stangen von verschiedener Länge experimentell zu untersuchen, weil derselbe, selbst wenn das Gesetz der Vertheilung des totalen Magnetismus bekannt wäre, wahrscheinlich nur auf eine complicirtere Weise aus letzterem abgeleitet werden könnte. Eine solche Untersuchung konnte, unabhängig von den über die Vertheilung, zu Resultaten führen; bot auch in Bezug auf die anzuwendende Methode nicht so viele Schwierigkeiten dar, da Stangen von gleichem Durchmesser verglichen werden sollten; war endlich dringend, der praktischen Zwecke wegen, die man

daran knüpfen wollte. Wir lassen daher diesen Theil unserer Untersuchungen zunächst folgen, obgleich wir dadurch etwas von der Ordnung abweichen, in welcher sie wirklich angestellt worden sind.

VII. Ueber den freien Magnetismus der Endflächen elektromagnetisch erregter Eisenstangen von gleichem Durchmesser und ungleicher Länge.

30) Die zur Untersuchung des freien Magnetismus magnetischer Stäbe von andern Physikern bisher angewandten Methoden, fanden wir aus Gründen, die es hier zu entwickeln kaum nöthig ist, für unsern Fall nicht anwendbar. Wir bedienten uns daher einer besonderen indirekten Methode, welcher die folgende Hypothese zum Grunde liegt. Wenn man an einem Magnetstabe einen Anker von weichem Eisen anlegt, ein Fall der übrigens in der Praxis am häufigsten vorkommt, so können wir annehmen, daß die Menge der zerlegten magnetischen Materie, oder der totale Magnetismus, der in diesem weichen Eisen entwickelt wird, proportional ist dem freien Magnetismus der Stelle des Magnetstabes, an welche der Anker angelegt worden. Diese Annahme ist einfach und dürfte wohl kaum einen Widerspruch erfahren, denn da die Umstände in allen Fällen gleich sind, so kann von jeder Art und Weise der Vertheilung im weichen Eisen abstrahirt werden; ja selbst wenn der freie Magnetismus der berührten Stelle des Stabes durch das Anlegen des Ankers modificirt werden sollte, so kann bei einer solchen Modification der ursprüngliche freie Magnetismus nicht gut anders als in Form eines constanten Factors auftreten. Denkt man sich nun ein solches weiche Eisen von einer Inductionsspirale umgeben, so wird im Augenblicke des Abreißens ein Inductionsstrom entstehen, welcher dem verschwindenden totalen entwickelten Mag-

netismus, und also auch dem freien Magnetismus der berührten Stelle, proportional seyn muß.

Die Fig. 2. Taf. IV. zeigt das nähere Detail der Anordnung unserer Versuche; *ab*, *cd* sind zwei cylindrische,  $1\frac{1}{2}$ " dicke Stäbe von weichem Eisen, die auf einem Brette, genau parallel mit einander, stark befestigt sind. Sie sind ihrer ganzen Länge nach mit einer Spirale aus 0",075 dickem besponnenem Kupferdrathe umgeben, dessen Enden zu den Polen der Batterie geführt wurden, nachdem vorher die in der ersten Abtheilung erwähnten Spiralen der galvanischen Waage eingeschaltet worden, die auf der Zeichnung mit *W*, *W'* bezeichnet sind. Die beiden Anker *ef* und *gh* sind hufeisenförmig und bestehen aus zwei Zoll langen, ebenfalls  $1\frac{1}{2}$ " dicken, Eisencylindern, die auf ein eisernes Querstück angeschraubt sind. Die Cylinder waren jeder mit drei Lagen dünnen Drathes in 108 Windungen, im Ganzen also mit 432 Windungen, fortlaufend bewickelt. Die beiden Enden wurden zum Multiplicator *M* geführt, an welchem die Inductionsströme auf die frühere Weise gemessen wurden. In dieser Inductionskette war bei *C* zugleich ein Commutator eingeschaltet, um die Richtung des Stromes, behufs der zu jedem Versuche erforderlichen vier Beobachtungen, auf eine leichte Weise verändern zu können. Ebenso wurde nach jeder Beobachtung ein Moderator oder Dämpfer (Art. 5) eingeschaltet, um die Oscillationen der Nadel schnell zur Ruhe zu bringen. Die Anker waren jeder auf ein starkes Brett befestigt, an welchem sich zwei mit vollen Händen anzufassende Handhaben befanden, und die Einrichtung war so getroffen, daß die Lage des Ankers jedesmal möglichst dieselbe war. Da das Anlegen des Ankers in Bezug auf die Gleichförmigkeit der Inductionsströme dem Abreißen desselben nachsteht, so wurde immer letzteres gewählt. Die Inductionsströme durch bloßes Unterbrechen des galvanischen Stromes zu erzeugen, fanden wir bei diesen Versuchen, des remanenten Magnetismus

wegen, der beim geschlossenen magnetischen Kreise stärker ist als bei einer geraden Stange, nicht für zweckmäßig. Zu Gehülfen wurden zwei an *a tempo* Bewegungen gewöhnte Militairs genommen. Der Gang der Versuche war nun folgender: Die Stärke des Stromes, den man durch eine Batterie von zwölf Plattenpaaren Platin-Zink in verdünnter Schwefelsäure erzeugte, wurde an der Waage gemessen und durch Heben und Senken der Platten so regulirt, bis derselbe 500 Milligr. betrug. Hierauf wurde auf ein gegebenes Zeichen die Inductionskette durch einen zweiten Beobachter geschlossen, bald darauf das Commando zum gleichzeitigen Abreißen beider Anker im Momente gegeben, wo der schon an sich sehr unveränderliche Strom genau die angegebene Stärke hatte, und die Ablenkung am Inductionsmultiplikator beobachtet. Unsere Versuche wurden mit sechs Paar Eisenstangen von 3', 2½', 2', 1½', 1' und ½' Länge gemacht. Die Resultate derselben sind in Tabelle XIII. zusammengestellt, wo die erste Columnne die Länge der Stangen, die zweite die Anzahl der darauf befindlichen Windungen, die dritte den Ablenkungswinkel  $\alpha$ , der immer das Mittel aus vier Beobachtungen war, die vierte, die diesem Winkel entsprechende Kraft  $M = \sin \frac{1}{2} \alpha$  und die fünfte endlich diese Kraft dividirt durch die Anzahl der Windungen oder die mittlere Wirkung einer einzigen Windung enthält.

Tabelle XIII.

Länge der Stangen.	Anzahl der Windungen = n.	Ablenkungswinkel $\alpha$ .	$M = \sin \frac{1}{2} \alpha$ .	$\frac{1000 M}{n}$
3	946	129° 12'	0,90333	0,955
2½	789	91 51	0,71823	0,910
2	634	75 20	0,61106	0,964
1½	474	58 12	0,48633	1,026
1	315	37 33	0,32185	1,022
½	163	18 58	0,16476	1,011

Die Zahlen in der letzten Columne müßten nun gleich seyn, wenn die Länge des Eisens keinen specifischen Einfluß ausübte, oder wenn der Magnetismus der Endflächen allein abhängig wäre von der Anzahl der auf der ganzen Länge verbreiteten Windungen. Dieses scheint nun in der That der Fall zu seyn, obgleich die Differenzen der Zahlen unter sich die GröÙe der Beobachtungsfehler weit überschreiten, denn es ist in diesen Zahlen durchaus nichts erkennbar von einem Einflusse, den die Dimensionen des Eisens haben könnten. Die offenbar stattfindende Vertheilung in zwei Gruppen, so daß die Zahlen für die drei längeren Stangen und diejenigen für die drei kürzeren, eine genügende Uebereinstimmung unter sich gewähren, während die Differenzen von einer Gruppe zur andern größer erscheinen, weisen unzweideutig auf eine Verschiedenheit in der Beschaffenheit des Eisens oder auf andere zufällige Umstände bei den Versuchen hin. Erwägt man noch, daß wenn wirklich der Magnetismus der Endflächen von der Länge des Eisens auf irgend eine Weise abhängig wäre, dieser Einfluß nur gering seyn könne, da er durch die anderweitigen Fehlerquellen verhüllt ist, so kann man aus den vorstehenden Beobachtungen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit das Gesetz folgern:

*daß der Magnetismus der Endflächen, bei Elektromagneten die ihrer ganzen Länge nach mit elektromagnetischen Spiralen bedeckt sind, von der Länge dieser Stangen unabhängig ist, und bei gleichen Strömen nur bedingt wird durch die Anzahl der darauf befindlichen Windungen.*

Dieses Gesetz ist für die Construction der Elektromagnete von äußerster Wichtigkeit, und bezeichnet scharf den Standpunkt, von welchem aus man die bestimmten Zwecken entsprechenden Anordnungen solcher Magnete zu treffen habe.

31) Aber um die absolute Wichtigkeit der Win-

dungszahl und den verschwindenden Einfluß der Länge noch evidenter zu machen, haben wir noch eine andere Versuchsreihe angestellt, bei welcher auf die Enden der sechs Paar früher gebrauchten Eisenstangen zwei Zoll lange kupferne Hülßen aufgesteckt wurden, wovon jede mit 240 Windungen des früheren Drahtes bedeckt war. Jede dieser Stangen konnte also durch dieselbe Anzahl, im Ganzen durch 960 elektromagnetische Windungen, hufeisenartig magnetisirt werden. Die gesammte Länge des Drahtes betrug 680 Fufs, die Stärke des an der Waage gemessenen Stromes 400 Milligr. Da sich bei den einzelnen Beobachtungen an der Inductionsbussole ungewöhnlich grofse Differenzen fanden, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte, so fanden wir es für gut, diese Versuche zu wiederholen, so dafs die Winkel der zweiten Columnne der Tabelle XIV. die Mittel aus 8 Beobachtungen sind.

Tabelle XIV.

Länge der Eisenstangen.	Beobachteter Winkel $\alpha'$ .	$M' = \sin \frac{1}{2} \alpha$ .
3'	98° 13'	0,75594
2 $\frac{1}{2}$	93 10	0,72637
2	92 48	0,72417 <sup>1)</sup>
1 $\frac{1}{2}$	97 2	0,74915
1	98 28	0,75737
$\frac{1}{2}$	100 33	0,76911

Auch bei diesen Versuchen sind die Zahlen der dritten Columnne, besonders mit Rücksicht auf ihre Unregel-

- 1) In dem Auszuge aus dieser Abhandlung, welchen der Unterzeichnete im Jahre 1840 der British Association zu Glasgow vortrug (siehe Poggendorff's Annalen, Bd. LI) findet sich ein Schreibfehler, indem dort bei der zweifüßigen Stange die Kraft zu  $\sin 43^\circ 24' = 0,68708$  angegeben war. Nach einer nochmaligen Durchsicht der Originalbeobachtungen fand sich aber  $M' = \sin 46^\circ 24' = 0,72417$ .

Jacobi.

mäßigkeit als gleich zu betrachten, nur daß hier mehr wie bei den früheren Versuchen eine allmähliche geringe Zunahme der Kraft, zu Gunsten der kleineren Stangen statt zu finden scheint. Im Uebrigen wäre dieses auch nicht zu verwundern, da die relative Lage der elektromagnetischen Spiralen bei den verschiedenen Eisenstangen so bedeutend verschieden ist, und der unbedeckte freie Theil derselben von 2" bis zu 32" variirt.

32) Will man die beiden Versuchsreihen unter einander vergleichen, so muß man sie auf gleiche Ströme und gleiche Windungszahl reduciren, und die in der vierten Columne der XIIIten Tabelle befindlichen Zahlen mit  $\frac{960}{n} \cdot \frac{400}{500} = \frac{768}{n}$  multipliciren. In der XVten Tabelle befinden sich in der dritten Columne die so reducirten Zahlen zusammengestellt.

Tabelle XV.

Länge der Stangen.	Magnetismus der Endflächen bei ganz bewickelten Stangen.	Magnetismus der Endflächen, wenn alle Windungen sich an den Enden befinden.
3'	0,73337	0,75594
2 $\frac{1}{2}$	0,69930	0,72637
2	0,74022	0,72417
1 $\frac{1}{2}$	0,78798	0,74915
1	0,78476	0,75737
$\frac{1}{2}$	0,77628	0,76911
im Mittel	0,75364	0,74702

Diese schöne und bei Versuchen von so complicirter Natur kaum zu erwartende Uebereinstimmung der Mittel aus beiden Versuchsreihen, ermangelt nicht der Wahrscheinlichkeit unseres obigen Gesetzes ein bedeutendes Gewicht zu verleihen. Es bedurfte nämlich nicht einmal sehr zahlreicher Beobachtungen, damit die zufälligen Umstände sich gegenseitig aufhoben, und das Ge-

setz rein hervortreten konnte. Dieses Gesetz können wir aber nun auch in größerer Allgemeinheit so aussprechen:

*Der Magnetismus der Endflächen gleich dicker Eisenstangen, verhält sich wie die Anzahl der, entweder auf der ganzen Länge gleichmäfsig verbreiteten, oder an den Enden aufgehäuften elektromagnetischen Windungen, multiplicirt mit der Stärke der Ströme.*

Oder wenn man das Art. 28 S. 262. entwickelte Gesetz in Bezug auf die Dicke der Eisenstangen mit hinzuzieht:

*Der Magnetismus der Endflächen elektromagnetischer Eisenstangen verhält sich wie die Länge des, entweder die ganze Länge der Stangen gleichmäfsig oder nur die Enden derselben umgebenden Drahtes, multiplicirt mit der Stärke der Ströme.*

### III. Abtheilung.

33) In den beiden vorhergehenden Abtheilungen unserer Abhandlung, so wie in einer frühern Abhandlung „über die Tragkraft der Elektromagnete“ (*Bulletin scientifique, T. V, No. 17*) <sup>1)</sup> findet sich in präcisen Ausdrücken alles zusammengefaßt, was auf die Anordnung der Elektromagnete Bezug hat, wenn die Wirkung des freien Magnetismus ihrer Endflächen in Anspruch genommen werden soll. Als Resumé der verschiedenen von uns in allen erforderlichen Rücksichten geführten Untersuchungen, erhält man das interessante und praktisch höchst wichtige Resultat, dafs, *wenn man in Bezug auf Eisenmassen, wie auf Länge und Dicke des umwickelnden Drahtes nicht beschränkt ist, man mit jeder Stärke des Stromes beliebig starke Elektromagnete erzeugen könne.* Denn da die Dimensionen des Eisens an sich, wie wir gesehen

1) *Annal. Bd. XLVII, S. 225 u. 401.*

haben, auf den Magnetismus der Endflächen von keinem Einflusse sind, und die Anzahl der Windungen unter den oben angegebenen Beschränkungen allein das Bestimmende ist, so sieht man leicht ein, daß man mit galvanisch aequivalenten Drähten von beliebiger Länge und angemessener Dicke eine jede beliebige Anzahl von Windungen machen, und also auch einen jeden beliebigen starken Grad elektromagnetischer Erregung hervorbringen könne. Hat man einmal die dem Maximo entsprechende Bedingung erfüllt, wonach der Leitungswiderstand des Spiraldrahtes dem Leitungswiderstande der Batterie gleich seyn muß, so kann man mit demselben Strome oder derselben elektrolytischen Action, vermittelt eines Drahtes von  $n$ facher Länge und  $n$ fachem Querschnitte, den Endflächen eines Eisenkerns von  $n^2$ facher Oberfläche, einen  $n$ fachen Magnetismus und also eine  $n^2$ fache Tragkraft ertheilen, oder, ohne Verstärkung der Batterie, durch bloße Vermehrung des Gewichts des galvanisch aequivalenten Spiraldrahtes und eine verhältnißmäßige Vergrößerung der Oberfläche des Eisenkerns, jede beliebige Tragkraft hervorbringen. Dieser Satz, der nur eine statische Bedeutung hat, an den man aber manche mechanische Folgerungen zu knüpfen gedachte, hat gerade in diesen Beziehungen viel Aehnlichkeit mit dem sogenannten hydrostatischen Paradoxon, oder mit dem Gesetze der bekannten einfachen mechanischen Potenzen.

34) Eine weitere Frage ist nun die, nach der zweckmäßigsten Anordnung der Elektromagnete, wenn dieselben zur Hervorbringung von Inductionsströmen dienen sollen. Hier zeigen schon oberflächliche Versuche, daß diese Phänomene keinesweges so einfachen Gesetzen unterworfen sind, als diejenigen, mit deren Untersuchung wir uns bisher beschäftigt hatten. Man nimmt nämlich sogleich wahr, daß wenn man eine mit einer galvanischen und einer Inductionsspirale bewickelte Rolle auf einen längeren oder kürzeren Eisencylinder schiebt, man beim

Oeff-

Oeffnen des galvanischen Kreises, im ersteren Falle einen viel stärkeren Inductionsstrom erhält, als in letzterem; ja, daß man schon eine namhaft stärkere Wirkung erhält, wenn man an die Eisencylinder auch nur einen Anker von weichem Eisen anlegt. Diese Verstärkung entsteht nicht etwa dadurch, daß die Armatur unmittelbar auf die Spirale wirkte, sondern vielmehr weil durch die Armatur eine größere Quantität des magnetischen Fluidums in dem unmittelbar unter der Inductionsspirale befindlichen Theil des Elektromagneten selbst zerlegt wird. Mehr noch verstärkt wird die Wirkung, wenn man statt des weichen Eisens einen Elektromagneten mit entgegengesetzten Polen anlegt. Eine ähnliche Beziehung findet auch da statt, wo die Polarwirkungen in Anspruch genommen werden, bei der Tragkraft nämlich, die, wie man weiß, durch die Masse des angelegten Ankers zum Theil bedingt wird, und die sich ungemein verstärkt, wenn man statt des bloßen Eisens elektromagnetisirtes von derselben Form anlegt. Wir erinnern hierbei an unsere Versuche über die Tragkraft der Elektromagnete (*Bulletin scientifique, T. V, No. 17*)<sup>1)</sup>, wo wir die Anziehung der beiden Elektromagnete unter sonst gleichen Umständen ungefähr  $4\frac{1}{2}$  Mal stärker fanden, als da, wo das eine Individuum, das als Anker diente, unmagnetisirt blieb. Es geht also schon aus dieser Betrachtung, mehr aber noch aus den vorläufigen Versuchen, die wir im Anhange geben werden, hervor, daß die ganze Quantität des erregten Magnetismus nicht nur eine complicirtere Function von der Länge des Eisenkerns seyn muß, sondern nicht minder von der Anordnung der elektromagnetischen Spiralen und der Stelle, wo sie sich befinden, abhängig ist.

35) Denken wir uns einen, entweder ganz oder nur zum Theil mit elektromagnetischen Spiralen bedeckten Eisenkern, der Länge nach senkrecht auf die Axe, in Schichten getheilt, so wird die totale Quantität des zerlegten

1) Annalen, Bd. XXXXVII S. 401.

magnetischen Fluidums der Summe der in den einzelnen Schichten zerlegten Magnetismen gleich seyn. Es kommen also die derartigen Untersuchungen auf die Frage zurück über die wahre Vertheilung des Magnetismus in einem Elektromagneten, und auf die Quadratur der dem Gesetze dieser Vertheilung entsprechenden Curve. Es versteht sich, daß diese Untersuchung nicht zu verwechseln ist mit der von Coulomb zuerst unternommenen, über die Vertheilung des *freien* Magnetismus in einem Magnetstabe. Bei diesen ist die Rede von der Wirkung des Magnetismus auf einen außerhalb befindlichen Punkt, bei unseren Untersuchungen aber wollen wir den definitiven Zustand des Gleichgewichts, gewissermaßen die Spannung kennen lernen, die durch die vertheilende Wirkung der magnetischen Partikel unter sich in jedem Querschnitte des Elektromagneten hervorgerufen wird. Es giebt, wie wir glauben, nur ein Mittel diesen Zustand kennen zu lernen und wirklich zu messen, und dieses bietet uns unsere bisherige Anwendung der Inductionsströme dar, die wir erhalten, wenn wir das magnetische Gleichgewicht der Spannung aufheben und durch Unterbrechung des galvanischen Kreises den Magnetismus verschwinden lassen. Wir nehmen an, und unsere bisherigen Versuche haben uns dazu berechtigt, *daß der gemessene Inductionsstrom proportional ist der ganzen Quantität des magnetischen Fluidums, welches an dieser, unmittelbar unter der Inductionsspirale befindlichen Schicht zerlegt ist.* Wir können aber nicht mit Still-schweigen übergehen, daß wir uns auch davon überzeugt haben, wie der Einfluß, den die benachbarten Schichten auf die Inductionsspirale ausüben, zwar existirt, aber, da die Erregung bei geringer Dicke der Umwicklung nur unter einem sehr spitzen Winkel stattfindet, so gering ist, daß er bei unseren Untersuchungen vorläufig außer Acht gelassen werden durfte. Von den verschiedenen hierüber angestellten Versuchen wollen wir nur anführen, daß, als wir eine mit 88 Windun-

gen bedeckte Inductionsspirale in die Verlängerung einer  $2\frac{1}{2}'$  langen, äußerst stark magnetisirten Eisenstange dicht an den Pol derselben anlegten, wir nur Spuren eines Inductionsstroms und etwa  $0^{\circ},6$  Ablenkung am Inductionsmultiplikator erhielten.

Das Verfahren, das wir bei diesen Untersuchungen beobachtet haben, besteht nur darin, daß wir auf einer elektromagnetisirten Eisenstange eine Inductionsspirale verschoben, und die an jeder Stelle zerlegte Quantität des magnetischen Fluidums durch den erregten Inductionsstrom mafen. Der Sinus des halben gemessenen Winkels giebt die Ordinate der Curve, welche dem Gesetze der Vertheilung entspricht. Man begreift, daß die Resultate um so genauer ausfallen, je geringer die Länge der verschiebbaren Inductionsspirale ist, und je mehr Stellen des Eisenkerns zur Untersuchung gezogen werden. Es ist kaum nöthig sich darüber auszulassen, zu welchen mannichfaltigen Untersuchungen auf diesem Gebiete diese eigenthümliche und fruchtbare Methode Veranlassung geben kann.

VIII. Ueber die Vertheilung des magnetischen Fluidums in Eisenstangen, die der ganzen Länge nach mit elektromagnetischen Spiralen bedeckt sind.

36) Die im Nachfolgenden gegebenen Versuche, die, da wir ihnen einen gewissen Umfang zu geben wünschten, mit manchen Weitläufigkeiten verknüpft waren, gehören einer viel späteren Zeitperiode an, als die, welche den Gegenstand der ersten beiden Abtheilungen bilden. Die Mittel, deren wir uns bei Anstellung derselben bedienten, waren deshalb auch vollkommener, und gestatteten, die Ansprüche auf die Genauigkeit unserer Beobachtungen zu erhöhen, was sich namentlich auf die hiebei gebrauchten constanten Batterien und die Anwendung des zur Regulirung des Stromes angewandten Volt-agometers bezieht. Der Zweck dieser Versuche war, die

Vertheilung des magnetischen Fluidums in ganz mit galvanischen Spiralen bedeckten Eisenstangen kennen zu lernen. Die hierbei gebrauchten sieben Eisencylinder hatten  $1\frac{3}{4}$ " im Durchmesser, und eine Länge von 4',  $3\frac{1}{2}'$ , 3',  $2\frac{1}{2}'$ , 2',  $1\frac{1}{2}'$  und 1'. Sie waren alle gut abgedreht, und konnten nach und nach in eine 4 Fufs lange Messingröhre geschoben werden, auf welche ein, etwa  $\frac{3}{4}$  Linien dicker, mit Seide besponnener Kupferdraht in 696 Windungen gewickelt war. Bei Anwendung des 4 Fufs langen Eisencylinders befand sich diese ganze Spirale im galvanischen Kreise, wurden aber die Cylinder von geringerer Länge gebraucht, so durfte nur ein verhältnismässiger Theil derselben galvanisirt werden. Man bewirkte dieses dadurch, dafs ein mit dem galvanischen Leitungsdrahte verbundener Stift, der an einem verschiebbaren Arme befestigt war, durch eine Schraube, gegen eine, von ihrer Umwicklung entblöfste und der Länge des Eisenkerns genau entsprechende Stelle der Spirale geprefst werden konnte. Die Inductionsspirale bestand aus einer, genau einen Zoll langen Messingröhre, die mit 123 Windungen dünnen Drahtes bewickelt, und weit genug war, um mit Bequemlichkeit auf der elektromagnetischen Spirale verschoben werden zu können.

Zur Erzeugung des galvanischen Stromes bedienten wir uns einer sehr constanten Grove'schen Platin-Zink-Batterie von drei hinter einander verbundenen Elementen, deren jedes etwa  $\frac{1}{2}$  Quadratfufs Platinoberfläche darbot. In den galvanischen Kreis war ein Volt'agometer eingeschaltet, um dem Strome auch nicht die geringsten Schwankungen zu gestatten. Dieser letztere war für alle Beobachtungsreihen derselbe, und wurde an einer Tangentenbussole beobachtet, von einer ganz ähnlichen Construction, wie die, deren wir uns bei unseren früheren Versuchen über die Anziehungskraft der Elektromagnete bedient hatten. (*Bulletin scientifique, T. V, p. 260.*) <sup>1)</sup> Die Bussole, an welcher der Inductionsstrom beobach-

1) Annalen, Bd. XXXXVII S. 404.

tet wurde, so wie die Beobachtungsmethode selbst, war dieselbe wie früher. Auch hier wurden immer vier Beobachtungen gemacht, zur Eliminirung der constanten Fehler, weshalb auch eine einfache Einrichtung zur Commutation des galvanischen Stromes getroffen war, um den Eisenkernen eine abwechselnde Polarität zu ertheilen.

37) Die Versuchsreihen, die wir auf diese Weise angestellt haben, bedürfen keiner weiteren Erklärung, da sie in den nachfolgenden Tabellen von Tab. XVI bis XXII zusammengestellt sind. Auch haben wir dieselben, der besseren Uebersicht wegen, auf eine Tafel graphisch verzeichnet, wobei die Ordinaten nach einem Maafsstabe von 0,7 Meter  $= r \sin 90^\circ$  aufgetragen sind. Die Abscissenaxe, welche die Länge der Eisencylinder bezeichnet, ist nach verjüngtem Maafsstabe in halbe Zolle getheilt. Die beobachteten Curven sind durch volle Linien, die berechneten aber durch punktirte Linien bezeichnet <sup>1)</sup>.

Schon die blofse Anschauung dieser Curven weist eine große Aehnlichkeit derselben mit einem Kegelschnitte und namentlich mit einer Parabel nach, weshalb wir auch versucht haben, unsere Beobachtungen nach dieser Curve zu berechnen, welche, wenn sie auf ihre Axensehne bezogen wird, die Form:  $z = a - by^2$  erhält, wo  $z$  die Ordinate,  $y$  die Abscisse, und  $a, b$  die aus den Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Constanten sind. Die in den siebenten Columnen der verschiedenen Tabellen berechneten Winkel sind daher:  $\frac{1}{2} \alpha' = \text{arc. sin}(z = a - by^2)$ .

Sowohl die achten Columnen, welche die Differenzen zwischen der Beobachtung und Berechnung enthalten, als auch die Vergleichung der graphischen Verzeichnung beider Curven, zeigen eine sehr schöne Uebereinstimmung mit dieser Annahme, die besonders bei den kleineren Eisencylindern, die indessen auch verhältnißmäfsig

1) Leider haben wir diese Curven, da sie, selbst auf die Hälfte verkleinert, noch eine ganze Tafel gefüllt haben würden, hier nicht wiedergeben können.



Tabelle XVII.

Länge der Stange = 1',5. Anzahl der elektromagnetischen Windungen 228.  
Berechnung nach der Formel  $\frac{1}{2}\alpha' = \text{arc. sin}(z = 0,13549 - 0,000314 y^2)$ .

Entf. d. Mitte d. Ind.- Spirale von d. Mitteld. Stange = $y$ in $\frac{1}{2}$ l.	Halber beobachteter Ablen- kungswinkel = $\frac{1}{2}\alpha$ .			$\sin \frac{1}{2}\alpha = z$ .		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = \text{arc. sin } z$ .	Differenz = $\frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$ .
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden	Beob- achtet.	Berech- net.		
0	7° 45',75	7° 44',25	7° 45'	0,13485	(0,13549)	7° 47'	2'
1	—	—	—	—	0,13518	—	—
3	7 35',25	7 36'	7 35',6	0,13213	0,13267	7 37'	— 1'
5	7 20',25	7 20',25	7 20',25	0,12771	0,12765	7 20'	0'
7	6 53',25	6 54'	6 53',6	0,12001	0,12012	6 54'	0'
9	6 22',5	6 21'	6 21',75	0,11081	0,11008	6 19'	+ 3'
11	5 39'	5 42'	5 40',5	0,09888	0,09754	5 36'	+ 4'
13	4 44',25	4 47',25	4 45',75	0,08301	0,08248	4 44'	+ 2'
15	3 36',75	3 40',5	3 38',6	0,06354	0,06491	3 43'	— 4'
17	2 4',5	—	—	0,03621	0,04474	2 34'	—

$$\Sigma = 0,91537.$$

NB. Die erste Zahl der sechsten Columnen ist nicht bei der Summe  $\Sigma$  mit eingerechnet.

Tabelle XVIII.

Länge der Stange = 2'. Anzahl der elektromagnetischen Windungen = 303. Berechnung nach der Formel  $\alpha' = \text{arc. sin}(z = 0,20896 - 0,000287 y^2)$ .

0	12° 1',5	12°	12° 0',7	0,20811	(0,20896)	12° 4'	— 3',3
1	—	—	—	—	0,20867	—	—
3	11 56',25	11 51'	11 53',6	0,20608	0,20637	11 55'	— 1',4
5	—	—	—	—	0,20178	—	—
7	11 11',25	11 12'	11 11',6	0,19412	0,19488	11 14'	— 2',4
9	—	—	—	—	0,18569	—	—
11	10 3'	10 4',5	10 3',7	0,17470	0,17419	10 2'	+ 1',7
13	—	—	—	—	0,16040	—	—
15	8 27',75	8 27'	8 27',4	0,14706	0,14331	8 18'	+ 9',4
17	7 19',5	7 17',25	7 18',4	0,12717	0,12592	7 14'	+ 4',4
19	6 4',5	6 3'	6 3',7	0,10559	0,10524	6 3'	+ 0',7
21	4 39'	4 31',5	4 35',2	0,07997	0,08225	4 43'	— 7',8
23	2 36',75	—	—	0,04557	0,05714	3 16'	—

$$\Sigma = 1,84584.$$

Tabelle XIX.

Länge der Stange = 2',5. Anzahl der elektromagnetischen Windungen = 377. Berechnung nach der Formel  $\alpha' = \arcsin(z = 0,28918 - 0,000253 y^2)$ .

Entf. d. Mitte d. Ind.- Spirale von d. Mitted. Stange = $y$ in $\frac{1}{4}$ .	Halber beobachteter Ablenkungswinkel = $\frac{1}{2}\alpha$ .			$\sin \frac{1}{2}\alpha = z$ .		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = \arcsin z$ .	Differenz = $ \alpha - \alpha' $ .
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden.	Beob- achtet.	Berech- net.		
0	16° 41'	16° 43'	16° 42'	0,28736	0,28918	16° 48'	— 6'
1	—	—	—	—	0,28893	—	—
3	—	—	—	—	0,28690	—	—
5	16 22'	16 20'	16 21'	0,28150	0,28286	16 26'	— 5'
7	—	—	—	—	0,27678	—	—
9	15 34'	15 34'	15 34'	0,26836	0,26869	15 35'	— 1'
11	—	—	—	—	0,25857	—	—
13	14 22'	14 22'	14 22'	0,24813	0,24642	14 16'	+ 6'
15	—	—	—	—	0,23226	—	—
17	12 40'	12 38'	12 39'	0,21899	0,21606	12 29'	+ 10'
19	—	—	—	—	9,19789	—	—
21	10 20'	10 18'	10 19'	0,17909	0,17761	10 14'	+ 5'
23	—	—	—	—	0,15534	—	—
25	7 24'	7 18'	7 21'	0,12798	0,13105	7 32'	— 11'
27	—	—	—	—	0,10474	—	—
29	3 10'	—	—	0,05524	0,07741	4 26'	— 1° 16'
$\Sigma = 3,20147.$							

(Schluss im nächsten Heft.)

IV. *Ueber die Thermoelektricität einiger Krystalle in Beziehung auf die Anzahl und die Lage der Pole, und den Wechsel der dasselbst auftretenden Elektricitäten;*  
*von Dr. Hankel.*

Die HH. P. Riefs und G. Rose haben im LIX. Bande dieser Annalen (S. 353 ff.) einen Auszug aus einer in der Academie der Wissenschaften vorgelesenen Abhandlung über die Pyroelektricität der Mineralien mitgetheilt, der mich zu folgenden Bemerkungen veranlaßt.

Die HH. Verf. jener Abhandlung haben zuvörderst die Bezeichnung *Pyroelektricität* nach Brewster's Vorgang gewählt, »weil der Name *Thermoelektricität* auch für eine Klasse von Erscheinungen gebraucht werde, bei denen das Elektroskop keine Anwendung findet,« obwohl sie selbst den letzteren Namen für passender halten. Ich glaube aber, daß gerade die passendere Bezeichnung beizubehalten sey, weil eben dadurch zugleich zwei nahe verwandte Erscheinungen vereinigt werden. Wenn auch bei den Mineralien der Name Pyroelektricität noch zugegeben werden könnte, so paßt er doch durchaus nicht für die künstlichen elektrischen Krystalle, die, wie z. B. das weinsaure Kali-Natron, schon bei geringer Temperaturerhöhung schmelzen und aufhören elektrisch zu seyn. Die Zusammensetzung mit Pyro- dient aber stets, um eine hohe Temperatur zu bezeichnen.

Noch weniger aber als der Name Pyroelektricität kann die von den beiden Verf. eingeführte Bezeichnung der *analogen* und *antilogen Pole* beibehalten werden. Es soll nämlich der analoge Pol derjenige seyn, welcher beim Steigen der Temperatur positiv ist (also das mathematische Zeichen des Wachsens  $+$  hat), beim Sin-

ken der Temperatur aber negativ ist (also das Zeichen der Abnahme —). Auch abgesehen davon, daß die Bezeichnung des analogen und antilogen Poles durchaus nicht das Wesen der beiden Pole bezeichnet, sondern eine willkürliche ist (nach unserer jetzigen Theorie der Elektrizität könnte man ja die jetzt sogenannte negative Elektrizität als positive ansehen und mit  $+$  bezeichnen, und umgekehrt), läßt sich die Bezeichnung gar nicht anwenden auf den *Boracit* <sup>1)</sup>, indem dessen Pole sowohl beim Erwärmen, als auch beim Abkühlen einem *Wechsel der Elektrizitäten* unterworfen sind, d. h. die zu Anfang der Erwärmung positiven Pole werden bei weiterer Erwärmung unelektrisch, und dann bei immer noch steigender Temperatur negativ; die zu Anfang der Erwärmung negativen dagegen zeigen sich, nachdem sie unelektrisch geworden sind, zuletzt positiv; eben so zeigt jeder Pol beim Abkühlen nach einander die beiden Elektrizitäten. Es ist klar, daß die Bezeichnung der analogen und antilogen Pole hier nicht paßt, weil der zuerst (bei geringer Wärme) analoge Pol sich weiterhin in den antilogen verwandelt, und umgekehrt.

#### I. Der Boracit.

1) Ich hatte in meiner Abhandlung über die Krystalle dieses Minerals (diese Annalen, Bd. L S. 482 ff.) angegeben, daß beim Boracit, außer den *acht* von Häüy in den *Würfecken* aufgefundenen Polen noch *sechs andere in der Mitte der Würfelflächen* vorhanden wären. Die HH. P. Riefs und G. Rose dagegen schreiben diese in der Mitte der Würfelfläche sich findende Elektrizität einer bloßen Anhäufung und keiner selbstständigen Entwicklung zu, weil sie die daselbst befindlichen Elektrizitäten durch Bestreichen mit der Flamme

1) Vielleicht auch nicht auf den *Titunit*, bei dem ich auch früher einen Wechsel der Pole fand. Ich habe mir keine geeigneten Krystalle zu einer neuen Untersuchung bis jetzt verschaffen können.

entfernen konnten. Mir ist es durch dieses angegebene Mittel bei einem mit ziemlich großen Dodekaëderflächen versehenen Würfel nicht gelungen, jene Stellen unelektrisch zu finden, so schnell ich auch nach dem Bestreichen mit der Flamme untersuchen mochte, vorausgesetzt, daß die Temperatur sich noch hinlänglich rasch erniedrigte. Ich setzte ferner, während der Untersuchung der eben genannten Würfel, einen zweiten (nachher zu erwähnenden), und ein Rhombendodekaëder so in feines Bleischrot ein, daß von den beiden ersteren nur eine Würfelfläche, und von dem dritten nur eine Octaëderecke frei blieb; aber stets fand ich in der Mitte der Würfelflächen und in der Octaëderecke Elektrizität, obwohl sämtliche umliegende Würfecken durch das Bleischrot ihre Elektrizität verloren hatten.

Jeden Zweifel an dem Vorhandenseyn dieser Pole aber werden die von mir in diesen Annalen schon Bd. LVI S. 59 mitgetheilten Versuche heben, auf welche die HH. Riefs und Rose gar nicht geachtet haben. Es heißt an jener angeführten Stelle wörtlich: »Zu allen früheren Untersuchungen dienten entweder das Rhombendodekaëder mit kleinen Würfel- und Tetraëderflächen, oder Würfelkrystalle, deren Kanten ziemlich stark abgestumpft waren. Bei allen diesen Versuchen zeigten sich die elektrischen Pole in den Octaëderecken des Rhombendodekaëders, oder in den, jenen entsprechenden Mitten der Würfecken nur schwach, dagegen die Pole in den Würfecken sehr stark. Nicht wenig verwundert war ich, als ich bei der Untersuchung eines kleinen, liniengroßen Boracitwürfels, dessen Kanten vollkommen scharf, und dessen abwechselnde Ecken nur schwach abgestumpft waren, *die Pole in der Mitte der Würfelfläche mit einer Intensität auftreten sah, welche die Stärke der Pole in den Würfecken viele Male übertraf.* Die Pole in der Mitte der Würfelflächen unterdrückten in den meisten Lagen des Krystalles die Pole in den Ecken gänzlich,

während bei den früheren Versuchen häufig ein umgekehrtes Verhalten sich fand. Dafs die Würfecken aber ebenfalls ihre elektrischen Pole besaßen, liefs sich auch im Falle der gänzlichen Unterdrückung derselben noch leicht aus der Stärke und Schwäche der abwechselnden Ecken wahrnehmen u. s. w.“

Eine so starke Anhäufung von Elektricität auf einer glatten, von scharfen Kanten und Ecken rings umgebenen Fläche ist wohl mit den Gesetzen der Elektricität nicht verträglich, da dieselbe, wie auch die HH. Riefs und Rose S. 357 ihrer Abhandlung selbst bemerken, sich stets an Kanten und Ecken anhäuft; es muß also die in der Mitte der Würfelflächen befindliche Elektricität einer selbstständigen Entwicklung zugeschrieben werden. Von krystallographischer Seite möchte gegen drei elektrische Axen, welche mit den drei rechtwinkligen Axen des Würfelsystems zusammenfallen, nichts einzuwenden seyn. — Die gröfsere oder geringere Stärke dieser Axen scheint übrigens mit der mehr oder weniger vollständigen Ausbildung der Würfelflächen zusammenzuhängen (diese Annalen, Bd. LVI S. 60). — Es giebt also beim *Boracitwürfel* sieben *polarisch elektrische Axen*.

2) Ich habe in der oben citirten Abhandlung ferner angegeben, dafs *sämmtliche Pole beim Boracit sowohl während der Erwärmung, als auch der Abkühlung einen Wechsel der Elektricität zeigen*. Die HH. Riefs und G. Rose erklären diese Erscheinung nicht für eine der Thermoelektricität zugehörige, sondern leiten sie her aus einer überschenen, in der Masse des Krystalles stattfindenden Wärmebewegung. S. 378 ihrer Abhandlung heifst es: »Dafs ein Wechsel der Polarität des Krystalles ohne vorangehenden Wechsel der Wärmebewegung stattfindet, ist eine so neue Thatsache, eine so unvereinbare mit der ganzen bisherigen Kenntnifs der Pyroelektricität, dafs sie nur nach sorgfältigster Prüfung hätte angenommen werden können.« Und dennoch nach *wiederholter sorgfält-*

tiger Prüfung existiren diese Wechsel der Polaritäten, und sind mit unseren bisherigen Kenntnissen von der Thermoelektricität sehr wohl vereinbar; unvereinbar sind sie nur mit der von den beiden Verf. aufgestellten Benennung antilog und analog, die eben deshalb aufgegeben werden muß.

Wenn die HH. Riefs und Rose auf gleiche Weise experimentirten, wie ich es gethan, d. h. den Krystall in freier Luft abkühlen ließen, so fanden sie die von mir angegebene Erscheinung des Wechsels im hohen Grade; sobald sie aber den Krystall in Bleischrot einsetzten, so daß nur eine Ecke desselben mit einer glänzenden Tetraëderfläche frei blieb, fanden sie die Erscheinung nicht, selbst als sie die Erwärmung bis  $202^{\circ}$  R. <sup>1)</sup> fortsetzten. Ich muß gestehen, daß ich nicht begreife, warum sie bei der letzten Art zu experimentiren keinen Wechsel der Polaritäten fanden. Ich habe nach ihrer Weise die Versuche vielfach wiederholt, und stets sowohl beim Abkühlen, als auch beim Erwärmen einen Wechsel der Polarität erhalten. Um völlig gegen allen Irrthum gesichert zu seyn, bat ich auch Hrn. Prof. Schweigger die Versuche zu machen, und auch er sah ebenfalls den Wechsel sehr deutlich. — Durch das Einhüllen des Krystalles in sehr feines Bleischrot ist aber offenbar jeder Wechsel in der Wärmebewegung, wie er in der Luft stattfinden könnte, beseitigt, und dessen ungeachtet erscheint der Wechsel der elektrischen Polaritäten; er gehört also zum *Wesen der Thermoelektricität*, und bildet allerdings eine *neue und höchst interessante Thatsache*. Wahrscheinlich steht derselbe beim Boracit nicht isolirt da; auch beim Titanit fand ich einen solchen Wechsel; doch habe ich wegen Mangel an passenden einfachen Krystallen denselben noch nicht genauer untersuchen können. — Auch der so nahe verwandte, sogenannte Thermomagnetismus bietet uns solche Umkehrun-

1) Eine Erhöhung bloß bis  $110^{\circ}$  ist zu gering.

gen ohne Wechsel der Wärmebewegung in großer Anzahl dar.

Endlich wäre es auch wirklich ein höchst sonderbarer Zufall, daß dieser Wechsel der Polaritäten, wenn er bloß Folge einer übersehenen Wärmebewegung in der Masse des Krystalles wäre, einzig und allein beim Boracit sich zeigte, und nicht auch bei den andern elektrischen Krystallen, wenn sie in freier Luft sich abkühlen, und sich ferner stets mit gleicher Regelmäßigkeit, sowohl in den Ecken, als auch in den Mittelpunkten der Würfelflächen darstellte, obwohl doch die letzteren sich in Beziehung auf die Wärmebewegung anders verhalten müßten als die Ecken. Daß die Umkehrungen nie stattfinden, *wenn der Krystall nicht über 120° R. erhitzt wird*, führen die HH. Riefs und Rose an, und dennoch konnte auch diese Beobachtung sie nicht bewegen, die Wechsel als normale Erscheinung anzusehen. Die Erklärung, welche sie davon zu geben suchen, ist, da die Sache sich anders verhält, als sie annahmen, natürlich ungenügend.

Ich würde mit der Mittheilung des Resultates, daß die Wechsel der Polaritäten wirklich etwas normales sind, und zum Wesen der Thermoelektricität gehören, geschlossen haben, wenn nicht ein von den HH. Riefs und Rose zur Erklärung dieser Wechsel angestellter Versuch mit dem Turmalin noch eine Besprechung nöthig machte. Es heißt S. 380 ihrer Abhandlung: »Die Erscheinung (nämlich das Umkehren der Pole) kann zuerst eintreten, wenn der Krystall an seiner Oberfläche die Wärme besser leitet, als im Innern, und die Erhitzung nicht die ganze Masse desselben zu einer constanten Temperatur gebracht hat . . . . Auf diese Weise läßt sich die anomale Erscheinung leicht künstlich hervorbringen. Der Turmalin in natürlichem Zustande giebt dieselbe bekanntlich niemals; läßt man aber seine Endigungen an einer Oellampe anschmauchen, so zeigt er sie

im hohen Grade. Ein schwarzer Turmalin  $5\frac{3}{4}$  Linien lang,  $3\frac{1}{4}$  Linien dick, wurde an beiden Enden mit einer leichten Ruffschicht bedeckt. Nachdem der analoge (d. h. der beim Erwärmen positive) Pol desselben 30 Secunden lang erwärmt worden war, gab er am Elektroskop eine Minute lang starke positive Elektricität, die allmähig bis Null sank, und dann normale negative Elektricität <sup>1)</sup> u. s. w.« Der Versuch ist richtig, aber die Erklärung ist falsch; die HH. Verf. schreiben der Fähigkeit die Wärme zu leiten das zu, was eine Folge der Fähigkeit die Elektricität zu leiten ist. Folgende Versuche werden es bestätigen.

a) Nimmt man einen reinen Turmalin (der meinige war aus dem Zillerthal, und hatte ungefähr dieselben Dimensionen, wie der eben beschriebene), und erhitzt das eine äußerste Ende, z. B. dasjenige, welches beim Erwärmen positiv wird, wenige Secunden in der Flamme einer Spirituslampe, so zeigt es sich sogleich nach dem Herausnehmen negativ, weil die Abkühlung beginnt. Etwas weiter von dem Ende entfernt nimmt aber die Wärme noch zu, weil das erhitzte Ende noch heißer ist, und in der Entfernung von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Linie und mehr vom erhitzten Ende zeigt sich dann noch die positive Elektricität der Erwärmung.

b) Bindet man den Krystall mit seiner Mitte in einen dünnen Draht und läßt ihn völlig beruhen, so erhält man von dem erhitzten Krystall, wenn man den Draht in die Hand nimmt, auch nicht eine Spur von Elektricität. Es leitet also der Rufs die Elektricität der Enden völlig ab.

1) Daß dieser Versuch mit dem Wechsel der Polaritäten beim Boracit gar nicht zu vergleichen ist, leuchtet ein; ein Pol beim Boracit ist z. B. beim Erwärmen +, dann —; beim Abkühlen entsprechend bei höherer Temperatur +, dann bei niedriger —. Hier beim Turmalin findet gar kein solcher Wechsel statt; es ist der Pol beim Erwärmen nicht erst aus + in — übergegangen, und beim Abkühlen dann aus — in +.

c) Reinigt man den Krystall vollständig durch Abwaschen, und läßt z. B. nur das in *a* angegebene Ende beruhen, so ist der Krystall nach dem Zurückziehen aus der Flamme an diesem Ende während 1 Minute und länger positiv, wie es die HH. Riefs und Rose angeben; und erst nach der angegebenen Zeit verwandelt sich die positive Elektricität in die negative. Die erwähnte positive Elektricität findet sich aber nicht bloß an der Spitze, sondern überall, wo man den Rufs berührt. Sie ist keine andere, als die positive Elektricität der sich noch erwärmenden Theile des Krystalles in der Nähe der Ecke, und wird durch den Rufs auch nach der Ecke geleitet, wo sie die anfangs schwächere negative Elektricität der erkaltenden Ecke überwindet. So wie das erkaltende Stück zunimmt, so nimmt auch die negative Elektricität desselben zu, die positive des immer weiter zurücktretenden sich erwärmenden Stücks nimmt ab, daher heben sich beide bald auf, und später waltet dann die negative vor. Dieß ist die Erklärung dieses Versuches, und die Wärmeleitung des Rufses hat gar nichts damit zu thun. Zum Beweise diene noch folgender Versuch.

d) Man wische den eben gebrauchten Krystall ziemlich sorgfältig mit Papier ab, so daß man nichts von Rufs an dem Krystall sieht. Dessen ungeachtet wird er noch ganz die in *c* beschriebenen Erscheinungen zeigen. Die jetzt noch vorhandene, die Elektricität leitende unendlich dünne Schicht des Rufses läßt sich gewiß nicht als eine Hülle auffassen, welche die Wärme besser leitet, heißer ist als das Innere und die Umkehrung der Elektricität des Poles veranlaßt. Wäscht man den Krystall ab, entfernt also jede die Elektricität leitende Schicht, so verhält er sich wieder wie in *a*.

## II. Der Topas.

Ich habe in Bd. LVI, S. 37 ff., dieser Annalen sehr ausführliche Versuche über die Elektricität des Topases mitgetheilt, welche den HH. Rose und Riefs auch bekannt gewesen sind, denn sie führen dieselben zu Ende ihrer Abhandlung, S. 389, selbst an. Sie führen dieselben aber blofs an, ohne in der Untersuchung selbst darauf Rücksicht zu nehmen.

Ich habe in derselben *den Unterschied* gezeigt, welcher zwischen den *sibirischen* und *brasilianischen* Krystallen sich findet, und diese elektrische Verschiedenheit zwischen beiden zugleich mit der krystallographischen Verschiedenheit derselben in Beziehung gebracht. Die HH. Riefs und Rose haben auf diesen Unterschied in ihren Untersuchungen gar nicht geachtet, obwohl sie ihn ebenfalls bemerkt haben. Sie führen ihn jedoch blofs an, und lassen ihn als etwas Gesetzloses bei Seite liegen. Dieser Unterschied zeigt sich nämlich in dem *deutlichen Vorhandenseyn einer polarisch-electrischen Hauptaxe in den sibirischen* Krystallen, welche in den brasilianischen nicht deutlich vorhanden ist, sondern sich oft nur unter günstigen Bedingungen erschliessen läfst.

Die HH. Riefs und Rose behaupten, dafs diese Hauptaxe beim Topas nicht vorhanden sey, und führen S. 385 und 386 ihrer Abhandlung zum Beweise dafür an, dafs an drei brasilianischen Krystallen die beiden Enden der Hauptaxe beim Erkalten gleichnamig elektrisch (an einem positiv, an den beiden andern negativ) sich zeigten, dafs aber an einem weifsen Topas aus Nertschinsk das mit den Flächen des horizontalen Prisma zugeschärfte Ende beim Erkalten positiv, das andere durch den Bruch gebildete aber negativ gewesen sey. Sie fahren dann fort: »Diese Beispiele genügen, die Gesetzlosigkeit der elektrischen Vertheilung nach der Axe der Säule zu zeigen; zugleich war die Elektricität der Endspitzen nur schwach, während die der Seitenkanten verhältnifsmäfsig

stark auftrat.« Hiezu muß ich bemerken, daß sämtliche *sibirische* Topase in den *Endpunkten ihrer Hauptaxe entgegengesetzte elektrische Pole* zeigen, und daß bei denselben Krystallen diese entgegengesetzten Pole der Hauptaxe bei weitem *stärker* sind, als die auf den Seitenkanten. Es zeigt sich also zwischen den sibirischen und brasilianischen Topasen ein *beständiger* Unterschied, der offenbar nicht gesetzlos ist. Um nun den Beweis, daß in der Hauptaxe des Topases keine elektrische Axe liege, noch strenger zu führen, zersprengten die HH. Riefs und Rose zwei Krystalle senkrecht gegen ihre Hauptaxe, und fanden die beiden auf einander passenden Bruchflächen beim Erkalten negativ, und nicht die eine positiv und die andere negativ, wie es hätte seyn müssen, wenn in der Hauptaxe eine elektrische Axe gelegen hätte. Aus der Beschreibung des ersten Krystalls ( $14\frac{1}{2}'''$  lang, mit vierflächiger Zuspitzung) läßt sich deutlich errathen, daß der untersuchte Krystall ein brasilianischer gewesen ist; muthmaßlich war es auch der zweite, über dessen Form weiter nichts angegeben ist. Obiges Resultat liefs sich bei brasilianischen Krystallen voraussehen; ein anderes aber würde sich ergeben haben, wenn der angewandte Krystall ein sibirischer gewesen wäre, bei dem die polarisch elektrische Axe in der krystallographischen Hauptaxe vorhanden ist.

Als ich den Versuch mit einem sibirischen Krystall machte, den ich senkrecht gegen seine Hauptaxe zersprengte, so zeigten sich die beiden Bruchflächen *entgegengesetzt elektrisch*, zum Beweise, daß senkrecht gegen sie eine polarisch elektrische Axe sich befindet.

Wenn in der Hauptaxe des Topases, namentlich des sibirischen, keine polarisch entgegengesetzte elektrische Axe gelegen wäre, so würden auch folgende Versuche unerklärlich seyn, die ich schon in meiner Abhandlung, Bd. LVI S. 39, 40 und 42, angeführt. 1) Stellt man einen sibirischen Topas mit dem abgebrochenen Ende

auf eine leitende Unterlage, so ist beim Abkühlen der ganze Krystall positiv; 2) stellt man ihn auf eine der Zuschärfungsflächen des anderen Endes, so ist fast der ganze Krystall negativ. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung darin, daß im ersten Falle der negative Pol des abgebrochenen Endes der Hauptaxe abgeleitet wird, wodurch die positive Elektrizität des anderen Endes überwiegt. Das Umgekehrte findet statt, wenn eine der Zuschärfungsflächen (des horizontalen Prisma  $2\check{P}\infty$ ) die leitende Unterlage berührt; es wird dann, obwohl unvollständiger, die positive Elektrizität abgeleitet, wodurch dann die negative des anderen Endes überwiegt.

Wenn durch das Angeführte die polarisch elektrische Axe in der Hauptaxe des sibirischen Topases hinlänglich nachgewiesen ist, so möchten auch unter den Versuchen, die ich Bd. LVI S. 45 bis 53 an brasilianischen angestellt habe, sich mehrere finden, die auf das Vorhandenseyn dieser Axe hindeuten, namentlich unter den auf den Krystall III und IV sich beziehenden.

Ich habe ebenfalls schon in der öfter erwähnten Abhandlung die Meinung ausgesprochen, daß die Ausbildung brachydiagonaler Gestalten, und namentlich des horizontalen Prismas  $2\check{P}\infty$  mit der Stärke dieser elektrischen Axe zusammenhänge, und verweise hier auf das dort S. 55 ff. Angeführte.

III. Auf welche Weise hat man sich die an beiden Enden gleichnamigen elektrischen Axen zu denken beim weinsauren Kali-Natron, Titanit, Topas, Axinit und Prehnit?

Schon im Jahre 1840 machte ich Versuche über das weinsaure Kali-Natron bekannt (diese Annal. Bd. XLIX S. 502), und erwähnte dabei eines Krystalls, der in demselben Bande, Taf. II Fig. 11, abgebildet ist, als ausgezeichnet dadurch, daß an den gegenüberliegenden Enden zweier auf einander senkrechten Axen sich gleich-

namige Elektricität findet. Ich wufste damals keine andere Erklärung, als ihn für einen Zwilling anzusehen. Eben so bemerkte ich zwei solche an beiden Enden gleichnamig elektrische Axen beim Titanit (Bd. L S. 247), und später dann beim Topas (Bd. LVI S. 44), wo ich auch gleich wieder auf das weinsaure Kali-Natron und den Titanit Rücksicht nahm. Bei dem Topas fand ich die beiden, bei der Abkühlung *positiven Pole in den Endpunkten der Brachydiagonale*, die beiden bei der Abkühlung *negativen* dagegen in den *Endpunkten der Makrodiagonale*. Die HH. Riefs und Rose stimmen in der Lage der positiven Pole mit mir überein; die negativen oder vielmehr den einzigen negativen, den sie annehmen, setzen sie in die Mitte des Krystalls. Eine ähnliche Vertheilung nehmen sie beim Prehnit an, während sie beim Axinit sämmtliche vier Pole wieder in den Umfang legen, wie ich beim Topas es gethan.

Nach meiner Ansicht haben wir es bei allen diesen genannten Krystallen mit *einer und derselben Erscheinung* zu thun, und müssen dieselbe auch offenbar auf einerlei Weise erklären, d. h. also entweder bei allen alle vier Pole in den Umfang legen, oder sie alle als central-polarisch ansehen. Für die erste Erklärung sprechen alle meine Versuche am weinsauren Kali-Natron, am Titanit und am Topas, und die von Riefs und Rose am Axinit angestellten; für die zweite nur die von letzteren am Topas und Prehnit angestellten.

Was die Versuche am Topas betrifft, so erklären die HH. Riefs und Rose die auf den scharfen Kanten (den Endpunkten der Makrodiagonale) sich findende negative Elektricität beim Abkühlen für eine bloße Anhäufung. Wäre die daselbst befindliche Elektricität eine bloße Anhäufung und nicht dort selbstständig erzeugt, so möchte es schwer seyn zu erklären, wie denn diese Anhäufung so stark werden könne, dafs sie fast den ganzen Krystall beherrscht, wie ich eine solche Verthei-

lung der Elektrizität, Bd. LVI Taf. I Fig. 12, abgebildet habe. Man braucht nur einen Krystall nach und nach auf alle Seitenflächen zu legen und zu untersuchen, um sich deutlich zu überzeugen, daß durch Berührung einer scharfen Seitenkante stets negative Elektrizität abgeleitet wird. Es genüge hier, mich auf meine früheren Versuche zu beziehen.

Passende Krystalle von Prehnit besitze ich nicht, so daß ich die Versuche nicht wiederholen konnte; ich bin aber überzeugt, daß er sich dem Topas ähnlich verhalten wird.

Was aber vor Allem gegen die Annahme der central-polarischen Krystalle spricht und sie *unmöglich* macht (sofern sie einfache Krystalle und nicht Zwillinge sind), ist Folgendes: Es möchte wohl als Grundgesetz in Betreff der elektrischen Krystalle gelten, daß *jedes Stück eines Krystalls dieselbe Anzahl und Lage der Pole zeigt, wie ein vollständiger Krystall*; eben weil die Krystallbildung und krystallinische Structur nicht etwas bloß örtliches ist, sondern durch die ganze Masse gleichmäßig hindurchgeht. Betrachten wir nun aber ein Stück eines Topases, welches parallel mit der Makrodiagonale abgeschnitten ist, wie es die HH. Riefs und Rose in ihrer Abhandlung, Taf. IV Fig. 15, abgebildet haben, so ist das kleinere Stück *zweipolig*, wie der Turmalin, das größere aber *dreipolig*<sup>1)</sup>, wie der Topas. Nehmen wir den Schnitt durch dieselbe Diagonale und durch die Mitte des Krystalls, wie es Fig. 16 derselben Tafel darstellt, so sind beide Stücke nur *zweipolig*, und gleichen ganz dem Turmalin. Diefs Angeführte halte ich wenigstens für unverträglich mit der Thermoelektricität der Krystalle, und nach meiner Ansicht giebt es keine central-polarischen Krystalle.

Wenn nun aber die vier Pole in dem Umfange lie-

1) Die Zahl *drei* scheint mir auch an sich nicht recht in die elektrischen Verhältnisse zu passen.

gen, also zwei elektrische, an den Enden gleichnamige Axen vorhanden sind, so halten sich diese zwei sich kreuzenden Axen offenbar eben so das elektrische Gleichgewicht (d. h. die an beiden Enden positive Axe, der an beiden Enden negativen), wie der positive und negative Pol in einer Axe, deren Enden einander entgegengesetzt sind. Ich mache mir davon ungefähr folgende Vorstellung. In der Statik kommt man bei der Zusammensetzung der Kräfte, die auf verschiedene Punkte eines festen Systems wirken, entweder auf eine einzige Resultirende, oder auf ein sogenanntes Gegenpaar <sup>1)</sup>, oder auf eine Resultirenden und ein Gegenpaar. Um Gleichgewicht hervorzubringen, ist im ersten Falle eine einzige der Resultirende gleiche, aber entgegengesetzte Kraft nöthig; im zweiten ein Gegenpaar, das ein gleiches Moment hat als das resultirende, aber entgegengesetzt wirkt; und im dritten eine einzelne Kraft und ein Gegenpaar von den angegebenen Beschaffenheiten. An einem elektrischen Krystall sind offenbar die Elektricitäten im Gleichgewicht, und zwar, wenn er nur eine elektrische Axe hat (z. B. der Turmalin), wie zwei einander entgegengesetzte und gleiche Kräfte; wenn er zwei an beiden Enden gleichnamige Axen hat (z. B. der Axinit, das weinsaure Kali-Natron), wie zwei sich im Gleichgewicht haltende Gegenpaare, und drittens, wenn er eine an den Enden entgegengesetzte elektrische Axe, und noch zwei an den Enden gleichnamig elektrische Axen besitzt, wie zwei einzelne entgegengesetzte Kräfte und zwei Gegenpaare, die einander das Gleichgewicht halten. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß vielleicht fast sämtliche Krystalle zu dieser letzten Abtheilung gehören, indem die beiden ersten Abtheilungen nur ganz specielle Fälle sind. — Ich wiederhole, daß dieses Letztere gewissermaßen nur ein Vergleich seyn soll, wie man sich das elektrische Gleichgewicht zu denken habe.

1) Zwei parallele gleiche, aber entgegengesetzte, nicht auf einen Punkt wirkende Kräfte.

V. *Ueber den durchsichtigen Andalusit aus Brasilien; von W. Haidinger.*

Das Zurückführen von neuen Varietäten auf alte, längst zu den bekannten gezählte Species, besitzt einen besonderen Reiz, vorzüglich wenn jene unter Verhältnissen vorkommen, die es problematisch erscheinen lassen, ob man sie nicht gar als eigene Species bestimmen solle. Diefs ist vollends dann der Fall, wenn die vollkommensten Varietäten noch mangeln, so wie bisher der vollkommen durchsichtige Andalusit.

Als ich im Frühjahr 1826 in Gesellschaft meines verehrten Freundes, des Hrn. Robert Allan, die Mineraliensammlungen Wiens besuchte, bemerkte ich in dem damaligen brasilianischen Museum, unter Dr. Pohl's Direction, gewisse grüne brasilianische Edelsteine, die, wie die Topase, Chrysoberylle, Turmaline, in abgerundeten Krystallfragmenten gefunden worden waren. Man zählte sie dem Turmalin bei. Allerdings zeigten sie einen auffallenden Dichroismus, aber dieser war nicht in Bezug auf eine einzige rhomboëdrische Axe vertheilt, parallel derselben und senkrecht darauf, sondern die Farbe war grün in Richtungen, welche man senkrecht und parallel einer Axe annehmen konnte, zeigte aber ein reiches Hyacinthroth in gewissen schief gegen die Axe geneigten Richtungen.

Es war damals nicht möglich gewesen, eine vollständige Untersuchung anzustellen; die Forsetzung der Reise führte mich bald wieder von Wien hinweg. Später wurde die mineralogische Abtheilung des Museums mit dem k. k. Hof-Mineraliencabinete vereinigt. Erst neuerlich hatte ich Veranlassung, diesen Gegenstand wieder vorzunehmen, als mir durch amtlichen Auftrag vergönnt war, einige Fragen von wissenschaftlichem Interesse

unserem unternehmenden brasilianischen Reisenden, Hrn. Virgil von Helmreichen, mitzutheilen. Wir dürfen manche interessante Resultate von diesem ausgezeichneten Montanistiker erwarten, der durch einen bereits mehrjährigen Aufenthalt im Lande dazu vorbereitet, mit der besonderen Unterstützung unserer Regierung noch ein Paar Jahre wissenschaftlichen Forschungen, vorzüglich auf einer Reise quer durch Südamerika, weihen wird.

Um ihm genauere Daten über dieses höchst merkwürdige Mineral zu geben, suchte ich nun meine alten brasilianischen Freunde in dem k. k. Hof-Mineraliencabinete wieder auf. Mit der größten Bereitwilligkeit übergab mir auch der k. k. Hr. Custos Partsch mehrere derselben zu den nothwendigen Versuchen. Die optischen Verhältnisse insbesondere stellten sich dabei so wunderbar hervor, daß ich lange von dem Gesichtspunkte auszugehen vermocht war, ich habe es mit einer neuen Species zu thun, bis mir endlich die Vereinigung mit dem Andalusit gelang. Wenige Varietäten dieses letzteren zeigen einen hinlänglichen Grad von Durchsichtigkeit, um genauere optische Untersuchungen zu gestatten, darunter aber vorzüglich die von Goldenstein in Mähren, eine zuerst von G l o c k e r <sup>1)</sup> hervorgehobene Erscheinung. Nachdem aber einmal diese Uebereinstimmung der vollkommen durchsichtigen brasilianischen Varietäten mit den gewöhnlichen in Quarz eingewachsenen nachgewiesen war, reihten sich die auffallenden Phänomene auch an diejenigen an, welche früher keinen Vereinigungspunkt darzubieten schienen.

Die in dem Kataloge des k. k. Hof-Mineraliencabinets, nach Dr. Pohl's Angabe registrirte Localität ist *Rio dos Americanas* in *Minas novas* in der Capitanie von *Minas geraes*, eine sehr ausgedehnte Localität, da sie einen ganzen Fluß begreift. Es ist allerdings nicht leicht, Forschungen auf eine so sehr allgemeine Angabe

1) Grundriß der Mineralogie, S. 482.

anzustellen, doch ist auch selbst dieses Wenige noch mehr als die Nachweisung, welche Dombey über die ersten peruanischen Euklase mitbrachte, wie dieses Häüy erinnert <sup>1)</sup>).

Es fanden sich keine eigentlichen Krystalle darunter, nur Bruchstücke, an den Kanten etwas abgerundet, aber zur Erkennung der regelmässigen Formen und zur Orientirung der optischen Phänomene doch sehr glatte, glänzende und regelmässige Theilungsflächen, wenn auch durch muschligen Bruch unterbrochen.

Ziemlich genügende Messungen mit dem Reflexionsgoniometer zeigten den Winkel eines wenig geschobenen Prisma's  $= 90^\circ 50'$  und  $89^\circ 10'$ . Diefs stellt die Gränze der Reihe der Orthotype nach der krystallographischen Methode von Mohs vor, oder  $\infty O$ . Wir haben daher  $\infty O = 90^\circ 50'$  als Datum der Beobachtung.

Ich bediene mich hier zur Bezeichnung nicht ganz der Mohs'schen Methode, vorzüglich um die vielfach angefochtenen Zeichen der Addition und Subtraction,  $+$  und  $-$ , zu vermeiden, wie diefs auch Naumann, mehr dem Geiste, als der Observanz des Meisters folgend, bereits als eine wesentliche Verbesserung eingeführt hat. Den Anfangsbuchstaben  $O$  (Orthotyp) statt  $P$  (Pyramide) anzuwenden, erscheint empfehlungswerth, um eine gröfsere Verschiedenartigkeit in den Zeichen zu bedingen.

Eine zweite Beobachtung liefs Theilungsflächen in einer gegen die Axe geneigten Lage erkennen, die auf ein horizontales Prisma oder Doma führen, dessen Axe in der Richtung der gröfseren Diagonale der Basis jenes Prisma's ausgedehnt erscheint. Die Flächen treten also, auf die stumpferen Kanten aufgesetzt, als Zuschärfung hervor, und ihr Zeichen wird  $\bar{D}$  sein; als ein Doma, welches in den stumpferen Axenkanten des Grund-Orthotypes liegt. Der Winkel an der Stelle der Endkante betrug etwa  $109^\circ$ , doch waren die Beobachtungen ziem-

1) *Traite*, T. II p. 531.

lich schwierig, und nicht so vollkommen, daß nicht einige Minuten fehlen sollten.

Aus den beiden obigen Daten annähernd berechnet, fand sich das Verhältniß der Axe und der Diagonalen des Orthotypes  $O$  nach der Aufeinanderfolge in den Mohs'schen Schematen:

$$a : b : c = 1 : \sqrt{2,03} : \sqrt{1,97},$$

die stumpferen und die schärferen Axenkanten, und die Seitenkante der Grundgestalt  $O$ , welche hypothetisch angenommen ist, oder:

$$O = 120^\circ 30', 119^\circ 30', 90^\circ.$$

Durch die Annahme der Axenverhältnisse modificiren sich nun die Winkel des Prisma's auf  $90^\circ 51'$ , des Doma's auf  $109^\circ 4'$ , wie wir sie nun als Vergleichungsform annehmen.

Die Fig. 8 Taf. II zeigt das Zusammenvorkommen der beiden Formen, nach welchen Theilbarkeit zu beobachten ist, das Prisma  $\propto O = 90^\circ 51'$  und das Doma  $\bar{D} = 109^\circ 4'$  mit der Fläche senkrecht auf die Axe. Zur Orientirung entworfen, giebt diese Figur zugleich die Darstellung der gewöhnlichsten Andalusitkrystalle von den verschiedensten Localitäten, von welchen hier insbesondere die grauen pseudomorphen Bildungen von Disthen nach Andalusit, von Lisenz in Tyrol, namhaft gemacht werden mögen.

Die Winkel der Formen wurden bisher angegeben <sup>1)</sup>, und sind nun neu revidirt, wie folgt:

Form	bisher	neu
$\bar{D}$	108°	109° 4'
$\propto O$	91° 33'	90° 51'.

Die neuen Winkel sind genauer als die älteren, die ja auch nur annähernd mit dem Handgoniometer bestimmt waren, obwohl auch sie bei vorkommenden vollkomme-

1) Mohs von Zippe, II. Th. S. 334, nach v. Leonhard.

nen Varietäten noch eine kleine Berichtigung zulassen dürften.

Mit den solchergestalt entwickelten regelmässigen Formen vergleichen wir nun die optischen Verhältnisse, welche bei dem bedeutenden Grade der Durchsichtigkeit der brasilianischen Varietäten sehr leicht beobachtet werden können.

Man nimmt die Phänomene allerdings schon an den mit rauhen abgeriebenen Oberflächen versehenen natürlichen Geschieben wahr, aber vollkommener doch, wenn man sie in gewissen Richtungen geschliffen und polirt beobachten kann. Mehrere von den Stücken, welche ich untersuchte, wurden auch zu diesem Zwecke vorge richtet, und sind nun in dem k. k. Hof-Mineraliencabinet aufbewahrt. Wir setzen hier voraus, dass man solche geschliffene Exemplare vor sich habe, welche die Beobachtung im vortheilhaftesten Lichte zeigen.

Ein Individuum in der Form Fig. 9 Taf. II geschliffen, nämlich blofs von der Fläche senkrecht auf die Axe, und den Flächen  $\propto \bar{D}$ , parallel der gröfseren, und  $\propto \check{D}$ , parallel der kleineren Diagonale des Prisma's von  $90^\circ 51'$  begrenzt, zeigt bei durchfallendem Lichte eine deutliche Verschiedenheit in den grünen Nüancen in den drei verschiedenen, senkrecht auf einander stehenden Richtungen. Senkrecht auf die Fläche  $\propto \bar{D}$ , oder in der Richtung der kürzeren Diagonale gesehen, erscheint ein schönes gelbliches Oelgrün. Senkrecht auf die Fläche  $\propto \check{D}$ , oder in der Richtung der langen Diagonale des Prisma's von  $90^\circ 51'$  ein etwas schwärzliches Olivengrün, doch beide vollkommen klar. Senkrecht auf die Fläche  $0 O$ , oder in der Richtung der Axe des Prisma's, beobachtet man eine Zwischenfarbe zwischen Oelgrün und Olivengrün. Das letztere hat bedeutend mehr Schwarz, das erstere Gelb in seiner Mischung.

Ein Prisma, Fig. 10 Taf. II, senkrecht auf die Axe

und parallel den Seitenflächen des Prisma's von  $90^{\circ} 51'$  geschnitten, zeigt durchaus jene Zwischenfärbung, in senkrechter Richtung gegen die Flächen.

Betrachtet man Fig. 10 in gegen die Axe geneigten Richtungen, so erscheint in einer Richtung senkrecht durch die Kanten zwischen  $0 O$  und  $\infty O$ , das ist in den Richtungen senkrecht durch die Flächen des hypothetischen Grundorthotypes  $O$ , so wie dieses in der Fig. 11 durch künstliche Flächen dargestellt ist, ein schönes tiefes Hyacinthroth. Die größte Tiefe dieser rothen Farbe erscheint gegen die stumpfere Kante  $y$  zu, während sie gegen die schärfere  $x$  zu etwas abnimmt.

Die Beobachtung durch künstliche Flächen, wie Fig. 12, zeigt Modificationen jener Erscheinung. — In der Richtung  $0 O$ ,  $\bar{D}$ ,  $\infty \bar{D}$  gedreht, sieht das Auge durch  $\bar{D}$  nur einen schwachen Grad der Erhöhung der rothen Farbe. Die gemischte grüne Farbe durch die Flächen  $0 O$  geht durch eine schwache röthliche Tinte in das Olivengrüne der Diagonalfächen  $\infty \bar{D}$  über.

Eine viel interessantere Erscheinung bietet das Flächenpaar von  $\bar{D}$ . Dreht man das Individuum, Fig. 12, in der Richtung von  $0 O$ ,  $\bar{D}$ ,  $\infty \bar{D}$ , so zieht sich in der Fläche  $\bar{D}$  ein heller ölgrüner Streif zwischen tief hyacinthrothen Sektoren hindurch, so daß der Effect, durch  $\bar{D}$  und die gegenüberliegende Fläche gesehen, wie Fig. 13 erscheint. Natürlich lassen sich die Sektoren in jedem der zwei Flächenpaare des Doma's  $\bar{D}$  beobachten, Fig. 14. Die Richtungen, in welchen sie erscheinen, schliessen also einen Winkel mit einander ein.

Sehr auffallend erscheint alles dieß in, zu diesem Zwecke in der erforderlichen Richtung geschnittenen Platten. Je dünner übrigens diese sind, desto weniger deutlich geschieden erscheinen die Farben. Das Roth ist an und für sich schwächer in den rothen Stellen, und in den

grünen werden die durchgehenden rothen Strahlen nicht so vollständig absorbirt.

Besonders schön zeigen sich die rothen Sektoren neben den zu beiden Seiten divergirenden ölgrünen Balken, wenn ein Individuum in der Gestalt einer Kugel geschliffen wird, Fig. 15 Taf. II, oder eines Cylinders, Fig. 16. Vier solche Systeme von grünen Strahlenbündeln mit rothen Sektoren erscheinen bei einer Umdrehung um die längere Diagonale der Basis von *O*.

Die Punkte der möglichsten Annäherung zweier gegenüberliegender rother Sektoren oder die Mittelpunkte der Farbensysteme zeigen die Lage der sogenannten resultirenden optischen Axen, oder derer Linien, parallel welchen in dünnen Blättchen im polarisirten Lichte die ovalen farbigen Ringsysteme beobachtet werden.

Der optische Charakter der Ringsysteme ist derselbe wie der des Kalkspaths, indem unter den gleichen Verhältnissen das schwarze Kreuz am Kalkspath und schwarze Linien in den elliptischen Ringsystemen des Andalusits erscheinen.

Den Winkel, welchen die zwei Axen *no* und *pq* mit einander einschließen, fand ich  $= 92^{\circ} 27'$  und  $87^{\circ} 33'$ , und zwar in der Lage, wie die 17. Figur darstellt. Die Hauptaxe der Grundgestalt, senkrecht durch *O O* gehend, halbt den Winkel von  $92^{\circ} 27'$ .

Zur Messung beobachtete ich die Aufeinanderfolge der vier Systeme an einem kuglig geschliffenen Krystall, auf einem weißen Papierschirme vor einem hellen Lichte, und die Uebereinstimmung ihrer Mittelpunkte mit einer der Axe der Bewegung parallelen Linie.

Sir David Brewster hat ein Phänomen, ganz dem vorhergehenden analog, am Dichroit beobachtet. In Allan's Sammlung in Edinburg befand sich ein geschliffenes Exemplar dieses Minerals, an welchem die Richtung der Schnitte durch Brewster so gewählt worden war, daß die schönen dunkelblauen Sektoren neben den röth-

lichgrauen, durchlaufenden, divergirenden Lichtbündeln genau so erscheinen, wie die rothen und grünen am Andalusit.

Der Andalusit zeigt aber seinen Dichroismus, oder vielmehr Trichoismus, noch auffallender im polarisirten als im gewöhnlichen Lichte. Den Contrast der Farben beobachtet man am besten, wenn die verschiedenen Nüancen neben einander erhalten werden können, wie diess bei der einfachen Beobachtung durch ein Stück Doppelspath geschieht, da bekanntlich die zwei Bilder desselben entgegengesetzt polarisirt sind. Man kann bei geringer Stärke ziemlich lange Theilungsgestalten zu diesem Zwecke benutzen, wenn man, wie in Fig. 18, an die geneigten Enden Glasprismen von etwa  $18^\circ$  anklebt. Der durch die Lichtöffnung *L* eintretende Strahl erscheint am andern Ende mit beiden Arten der entgegengesetzten Polarisation, und zwar in *O* der gewöhnliche, in *E* der außerordentliche, wenn bei *a* der stumpfe Winkel des Rhomboëders ist. Man kann auch noch einfacher bloß ein Stück Papier mit einer kleinen Lichtöffnung auf ein Stück Doppelspath kleben, so daß die zwei Bilder vollständig gesondert sind. Das Nichol'sche Prisma gewährt nur ein Bild auf einmal, das andere erscheint nach einer Umdrehung desselben um seine Axe von  $90^\circ$ , während welcher das erste verschwindet.

Man beobachtet durch die Kalkspathvorrichtung die Andalusitkrystalle in verschiedenen Stellungen, die Vorrichtung selbst bleibt immer so, daß der ordentliche Strahl über dem außerordentlichen erscheint.

Hält man die Axe des Andalusits horizontal hinter die Lichtöffnung, wie in Fig. 19, so erscheint das obere Bild roth, und zwar bei einer Dicke von etwa einer Linie schon so dunkel, daß es schwarz zu seyn scheint. Nur das hellste Sonnenlicht zeigt noch ein dunkles Blutroth. Das untere Bild ist grün, und zwar je nachdem man die Diagonalen hält, entweder ölgrün oder oliven-

grün, ersteres senkrecht auf  $\propto \bar{D}$ , letzteres senkrecht auf  $\propto \bar{D}$  gesehen.

Giebt man dem Andalusit die Lage Fig. 20 Taf. II, so daß seine Axe vertical ist, so erscheint das obere Bild grün, das untere roth. Der Contrast zwischen den beiden Farbenschattirungen, den grünen und den rothen, ist so groß, daß dieser Versuch zu den interessantesten gehört, die man nur immer in Bezug auf diese Abtheilung von Erscheinungen machen kann.

Begreiflich läßt sich der Versuch auch umkehren; man betrachtet die hellen weißen Doppelspathbilder durch Andalusitplatten. Bei geringerer Dicke derselben ist die Polarisation wohl noch unvollständig, so daß nur die Bilder grün oder roth erscheinen. Erst bei der Dicke von etwa einer Linie tritt Schwarz ein, indem das Rothe immer dunkler wird, aber selbst dann ist das grüne helle Bild so klar, daß man die feinsten Schriftzüge dadurch erkennt. Platten von Andalusit von der erforderlichen Klarheit und Dicke würden daher sehr werthvolle optische Apparate bilden, ganz so, wie die der Axe parallel geschnittenen Platten von Turmalin, aber durch den stärkeren Contrast der vollkommeneren Durchsichtigkeit mit dem tiefen Schwarz noch wünschenswerther. Vielleicht gelingt es später in größerer Menge dergleichen Varietäten aufzufinden.

Zwei Andalusitplatten in paralleler Stellung zeigen die grüne Farbe, welche ihrer Dicke, beide Platten zusammengerechnet, zukommt. Nur bei einer gewissen Dicke wird alles Roth absorbirt, daher ganz dünne Platten röthlich sind, dickere grün. Legt man zwei ganz dünne Platten in paralleler Stellung auf einander, so entsteht eine mehr grüne Schattirung. Analog bemerken wir auch an den grünen Krystallen oft röthliche Splitter, die sich durch Sprünge davon weggezogen haben.

Die Lage der Axe in der Andalusitplatte läßt sich

sehr leicht durch eine besondere Art von Streifung, Fig. 21, Taf. II, erkennen, welche sie im Innern zeigen, selbst wenn die Flächen ganz vollkommen geschliffen und polirt sind. Man bemerkt nämlich stets deutliche Streifen in einer auf der Axe senkrecht stehenden Richtung, und zwar jeder Zeit, man mag durch zwei entgegengesetzte Flächen des Prisma's  $\propto O$  von  $90^\circ 51'$  hindurchsehen, oder durch die Diagonalfächen  $\propto \bar{D}$  oder  $\propto \check{D}$ . Sowohl die brasilianische Varietät, als auch die von Goldstein in Mähren zeigt diese Eigenthümlichkeit.

Zwei Andalusitplatten mit ihren Axen gekreuzt, Fig. 22, zeigen die nach Verhältniß der Dicke hyacinth- oder blutrothe Farbe, so wie zwei Turmalinplatten gekreuzt diejenige Farbe zeigen, welche man bei der letzteren Species im gewöhnlichen Lichte bemerkt, wenn man in der Richtung der Axe hinsieht.

Andalusitplatten und Turmalinplatten zusammen geben aber die dunkleren Farben in paralleler Stellung, die lichtereren in gekreuzter. Es zeigt sich daher in Bezug auf die rhomboëdrische Hauptaxe des Turmalins und die primatische Hauptaxe des Andalusits der gerade entgegengesetzte optische Charakter. Ein vertical gestelltes Andalusitprisma  $a$  erscheint roth durch ein horizontal gestelltes gleiches Prisma von Andalusit  $b$ , oder durch eine vertical gestellte Platte von Turmalin  $c$ ; die beiden letzteren bringen gleiche Wirkung hervor.

Eben so wie die Farbe der senkrecht auf die Axe betrachteten Prismen sich durch den Doppelspath in Grün und Roth zerlegen läßt, eben so gelingt eine Zerlegung der Farben, wenn man in der Richtung der Axe selbst hinsieht. Die natürliche Farbe ist dem Oelgrünen genähert, die beiden Bilder erscheinen im Contraste gegen einander, das eine ölgrün, stark gelblich, und das andere bleich olivengrün; genau wie die zwei Schattirungen sich unterscheiden, welche man senkrecht auf die

Axe

Axe der Prismen durch die Diagonalfächen  $\alpha \bar{D}$  und  $\alpha \bar{D}$  hindurch wahrnimmt.

Die Lage der Farben wird aus Betrachtung von Fig. 26 Taf. II klar werden.

Man bringe hinter die Lichtöffnung eines Doppelspathes ein Stück Andalusit in einer solchen Lage, daß die Diagonalfächen von  $\alpha \bar{D}$  horizontal erscheinen, daß man sonach in verticaler Richtung die ölgrüne, in horizontaler die olivengrüne Farbe beobachten kann. In dieser Voraussetzung finden wir das obere Bild ölgrün, das untere olivengrün, beide gegen einander lebhaft contrastirend, so wie überhaupt diese Zerlegung der Farbe die kleinen Verschiedenheiten der beiden grünen Nüancen in den zwei senkrecht auf die Axe stehenden Richtungen eigentlich erst recht hervortreten läßt. Der vergleichende Eindruck auf das Auge macht das Bild der Verschiedenheit erst nett und klar.

Entgegengesetztes, das ölgrüne Bild unten, das olivengrüne oben, wird durch eine um  $90^\circ$  gedrehte Stellung des Andalusits hervorgebracht, wenn nämlich  $\alpha \bar{D}$  horizontal ist.

In der Stellung der Fig. 26 läßt sich noch eine Beobachtung in Bezug auf die Farbenverhältnisse machen. Dreht man nämlich den Andalusit um eine horizontale, auf der Gesichtslinie senkrechte Axe ein wenig nach oben und unten, so bleibt die ölgrüne Farbe des oberen Bildes unverändert, während das Olivengrün des unteren sogleich dem Hyacinthroth Platz macht. Dreht man dagegen den Andalusit um eine verticale Axe ein wenig gegen rechts oder links, so bleibt das untere Olivengrün unverändert, das Roth tritt in das Feld des oberen Oelgrün ein.

Die Strahlenbrechung zur Bestimmung des Exponenten wurde gemessen durch ein Prisma von zwei künstlichen Flächen, welche sehr nahe die Lage hatten von ei-

ner Fläche des Prisma's  $\propto O$  und von der Fläche  $\propto \bar{D}$ , welche der längeren Diagonale des Prisma's von  $90^\circ 51'$  parallel ist, so wie dieß Fig. 24 Taf. II zeigt. Krystallographisch wäre dieser Winkel  $44^\circ 40'$ . Die geschliffenen Flächen waren unter  $44^\circ 24'$  geneigt.

Die Messung gab nun für die sehr wenig von einander getrennten zwei Bilder, von welchen das weniger gebrochene mit rother Farbe, das stärker gebrochene mit grüner erschien, unabhängig der prismatischen Ränder, folgende Werthe zur Berechnung:

für das weniger gebrochene rothe Bild  $15^\circ 40'$

für das mehr gebrochene grüne Bild  $15^\circ 50'$ .

Wir haben daher:

$$\text{im ersten Falle } E = \frac{\sin 22^\circ 12' + 15^\circ 50'}{\sin 22^\circ 12'}$$

$$\text{im zweiten Falle } E = \frac{\sin 22^\circ 12' + 15^\circ 40'}{\sin 22^\circ 12'}$$

oder:

den Exponenten 1,624 für Roth

und 1,631 für Grün

Mit dem Doppelspathe untersucht, bleibt das gebrochene Bild im oberen ordentlichen Strahle unverändert, während das rothe verschwindet. Im unteren außerordentlichen Strahle bleibt das rothe gebrochene Bild unverändert, das grüne verschwindet.

Der stärker gebrochene grüne Strahl nach dem Exponenten 1,631 ist daher der ordentliche Strahl, oder derjenige, welcher im Andalusit die gewöhnliche Brechung erlitten hat. Der schwächer gebrochene rothe, nach 1,624, repräsentirt die außerordentliche Brechung. Der letztere wird zugleich in der Richtung senkrecht auf die Hauptaxe von der Substanz der Krystalle absorbirt nach Maafsgabe der Dicke.

So wie im oberen Strahle des Doppelspathes, verschwindet das rothe Bild, wenn man durch eine analysirende Turmalinplatte hindurchsieht, deren Axe *senkrecht*

steht auf der Axe des brechenden Andalusitprisma's von  $44^{\circ} 24'$ .

Das rothe Bild verschwindet gleichfalls, wenn man es durch eine analysirende Andalusitplatte beobachtet, deren Axe parallel ist der Axe des brechenden Prisma's, das heisst, wenn die Axen der beiden Individuen einander parallel sind.

Das grüne Bild dagegen verschwindet im unteren Doppelspathstrahle, ferner bei paralleler Stellung der Axe des Turmalins und bei senkrechter Stellung der Axe des Andalusits gegen die Kante des brechenden Prisma's.

Die Turmalinplatten sind zu diesem Versuche vorzüglich anwendbar, da die alternirenden Bilder durch sie vollständig verschwinden.

In der Eigenschaft der Härte und des eigenthümlichen Gewichtes stimmen die durchsichtigen brasilianischen Andalusite vollkommen mit unseren anderen wohlbekannten Varietäten. Die Härte ist  $\approx 7,0$  bis  $7,5$ . Sie übersteigt die des Quarzes vorzüglich in der Richtung der Axe der Krystalle. Das eigenthümliche Gewicht fand ich  $\approx 3,170$ .

## VI. Ueber den Diaspor von Schemnitz; von Demselben.

Durch Hrn. Dr. Baader erhielt ich vor etwa zwei Jahren die ersten Proben eines merkwürdigen Vorkommens aus Schemnitz, die zwar für eine ganz genaue Bestimmung nicht genügten, da insbesondere die Formen nicht vollständig zu entwickeln waren, die mir aber doch am nächsten mit dem Diaspor übereinzukommen schienen. Ich hatte das eigenthümliche Gewicht  $\approx 3,303$  gefunden. Die Härte  $\approx 6$ . Zwei Krystallflächen, von wel-

chen eine einer sehr vollkommenen Theilungsfläche parallel ging, schnitten sich etwa unter  $115^\circ$ , dem Supplement des von Phillips angegebenen Winkels von  $65^\circ$ , doch zeigte sich noch eine zweite, ähnlich gegen die vollkommene Theilungsfläche gelegene Krystallfläche. Uebrigens stimmte das heftige Zerspringen in einer Glasröhre in der Spiritusflamme, die Entwicklung von viel Wasser erst nahe an der Glühhitze, endlich die blaue Farbe mit Kobalt-solution vor dem Löthrohr, die ich vergleichend an dem Schemnitzer Mineral und dem sibirischen Diaspor untersuchte.

Später erhielt ich durch die Schemnitzer Berg-Academiker, HH. Franz Ritter von Hauer und Adolph Patera, eine gröfsere Auswahl von Stücken zur Untersuchung, an welchen schon die Formen einige nähere Bestimmung erlaubten. Auch Hr. Prof. Niederrist, gegenwärtig k. k. Bergverwalter in Raibl, sandte mir mehrere schätzbare Varietäten; Einige gab mir der tyroler Mineralienhändler Augustin. Endlich verdankte ich dem k. k. Hrn. General-Land- und Hauptmünzprobirer Löwe eine höchst interessante und reichhaltige Suite, theils zur Untersuchung, theils für unsere montanistische Hofkammer-Sammlung, an der ich nun, so weit diefs thunlich scheint, die Formen und die merkwürdigen optischen Eigenschaften wahrnehmen konnte. Zugleich unternahm Löwe selbst die chemische Analyse, und verschaffte noch nachträgliche Sendungen und Notizen von dem k. k. Hrn. Bergrathe und Oberhüttenverwalter Ertel in Schemnitz, von welchem ihm auch die früheren mitgetheilt worden waren.

Ich führe hier die Eigenschaften der neuen Varietät in der Ordnung der Mohs'schen Schemate auf, und vergleiche sie unmittelbar mit den gleichartigen Eigenschaften des Diaspors in den mineralogischen Werken, welche ihm ungemein nahe stehen, wenn sie auch selbst noch im Grunde sehr unvollkommen untersucht sind.



einer der acht Flächen des Grundorthotyps vollständig ausgebildet, an den andern ganz unregelmäßig; auch habe ich viele einspringende Winkel bemerkt, an der Stelle der verticalen Kante zwischen  $p$  und  $p$  und den geneigten Kanten zwischen  $n$  und  $n$ , und zwar nach beiden, sowohl den schärferen als den stumpferen Axenkanten; dennoch war es mir nicht möglich, eine Regel in diese Erscheinung zu bringen, indem es keine regelmäßige Zusammensetzung im Innern wahrzunehmen gab.

Allerdings ist hier noch eine andere Art von regelmäßiger Zusammensetzung möglich, selbst nicht unwahrscheinlich, wenn wir den Isomorphismus von Aluminium und Eisen erwägen, da, nach Hefs, der Diaspor die Formel des Nadeleisenerzes hat,  $\text{AlH}$  und  $\text{FeH}$ , und letzteres wieder isomorph ist mit dem Manganit  $\text{MnH}$ . An letzterem beobachtete ich eine geneigtflächige Hemiëdrie und regelmäßige Zusammensetzung zur Ausgleichung des gestörten Ebenmaasses; an dem Eisenerz beobachtete Breithaupt ein gleiches Verhältniß. Hoffentlich wird man in der Folge auch am Diaspor hinlänglich gute Krystalle finden, um diesen interessanten Punkt sicher zu stellen.

Ein Mangel an Symmetrie dieser Art könnte den anorthischen Charakter bedingen, welchen man am sibirischen Diaspor beschreibt, dessen Formen überhaupt noch sehr unvollkommen bestimmt sind. Das Wichtigste davon, die einzelne ausgezeichnete Theilungsfläche und die Neigung der anstehenden Krystallfläche stimmt übrigens sehr genau mit den gleichnamigen Flächen der neuen Varietät, von Phillips zu  $115^\circ$  angegeben, oben als Combinationskante zwischen  $M$  und  $p = 114^\circ 57'$ .

Dies letztere, und die Beschaffenheit der Theilungsflächen selbst, die ungemeine Aehnlichkeit zwischen den Varietäten von Schemnitz, Broddbo, Miask, auch in der Art ihrer Zusammensetzung, stellen die Uebereinstimmung

derselben in Aussicht. Die letzteren Varietäten verglich ich an Stücken in dem k. k. Hof-Mineralienkabinet.

## 2) Optische Eigenschaften.

Hier kommen wir zu dem, wenn auch längst nicht mehr auf eine Species beschränkten, doch immer höchst wunderbaren Phänomene des Dichroismus und Trichroismus, der nach den auf einander senkrecht stehenden Axen ausgetheilt ist.

Zur besseren Versinnlichung nehme man die natürlichen Krystalle, oder auch unvollkommene, um und um in der Grundmasse eingewachsene Individuen in paralleler Stellung, Fig. 28 Taf. II, künstlich geschliffen in den drei senkrecht auf einander stehenden Richtungen, und mit den Haüy'schen Buchstaben *P*, *M*, *T* bezeichnet.

Die Varietäten sind von sehr verschiedenem Grade der Färbung, vom gänzlich Farblosen bis zu einem dunkeln Violblau, welches in manchen eingewachsenen Krystallen wahrgenommen wird. Untersucht man diese näher, indem man sie von allen Seiten frei macht, so erscheint in der Richtung senkrecht auf *M* ein vollkommenes Violblau mit deutlicher Neigung in's Blaue, senkrecht auf *P* ist ein röthlicheres Pflaumenblau, senkrecht auf *T* endlich ein sehr blasses Spargelgrün.

Noch auffallendere Contraste giebt die Betrachtung der Individuen im polarisirten Lichte, indem man durch zwei Kalkspaththeilungsflächen in der Richtung des Hauptschnittes durch eine an der entgegengesetzten Seite angebrachte Blendung hindurch sieht, wie Fig. 29 Taf. II.

Die Fläche *M* erscheint in verticaler Stellung im oberen ordentlichen Lichtstrahle *violblau*, im unteren außerordentlichen *himmelblau*, in horizontaler Stellung im oberen himmelblau, im unteren violblau. Die Fläche *T* in verticaler Stellung im oberen ordentlichen Strahle honiggelb, im unteren außerordentlichen himmelblau, in horizontaler Stellung im oberen Strahl himmelblau, im

unteren honiggelb; die Fläche  $P$  endlich mit ihrer  $PM$  Kante vertical, im oberen ordentlichen Strahle honiggelb, im unteren violblau; mit ihrer  $PM$  Kante horizontal, im oberen violblau, im unteren honiggelb.

Zur leichteren Uebersicht diene folgende Tabelle:

Strahl	$M$		$T$		$P$	
	vertical	horizontal	vertical	horizontal	$PM$ vertical	$PM$ horizontal
$O$	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>M</math></div> violblau	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>M</math></div> himmel- blau	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>T</math></div> honiggelb	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>T</math></div> himmel- blau	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>P</math></div> honiggelb	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>P</math></div> violblau
$E$	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>M</math></div> himmel- blau	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>M</math></div> violblau	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>T</math></div> himmel- blau	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>T</math></div> honiggelb	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>P</math></div> violblau	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>P</math></div> honiggelb

Dreht man ein Individuum um die Axe  $MT$ , wenn diese sich in horizontaler Lage befindet, so bleibt himmelblau im oberen Bilde in jeder Stellung, im unteren wechseln violblau und honiggelb; ist die Axe  $MT$  vertical, so findet das Umgekehrte statt, himmelblau ist constant im oberen Bilde, im unteren wechseln violblau und honiggelb. Bei einer Drehung um die Axe  $MP$  ist violblau constant, bei einer Drehung um  $PT$  honiggelb.

Die Farben sind meistens blafs, vorzüglich das Himmelblaue, das sich dadurch dem Berggrün nähert; ganz die Farbe gewisser Aquamarine oder Berylle. Eben so geht das blasse Honiggelb in Weingelb über. Keine Spur einer Zusammensetzung läfst sich im polarisirten Lichte entdecken.

Die Farbe des schwedischen Diaspors ist ein blaßes Berggrün, dabei ist er nur schwach durchscheinend; der stark durchscheinende sibirische ist bei durchfallen-

dem Lichte dunkel honiggelb, indessen verräth der Querbruch, daß ihm diese Farbe nicht eigenthümlich, sondern daß auch er weiß ist. Die gelbe Farbe scheint von dünnen Blättchen herzurühren, die zwischen den Diasportheilchen liegen, wie sich dieß insbesondere deutlich zeigt, wenn er gegläht wird. Die Grundmasse wird weiß und undurchsichtig, jene Blättchen roth von Eisenoxyd nach dem Verlust des Wassers. Die gelbe Farbe kann durch den Kalkspath nicht zerlegt werden. In jeder Richtung, parallel oder senkrecht auf die Axe desselben gehalten, bleibt die nämliche Schattirung unverändert.

Die doppelte Strahlenbrechung in Bezug auf den Exponenten wurde nebst der einfachen durch die zwei Flächen  $p$  und  $p$  gemessen, die einen Winkel von  $50^{\circ} 6'$  mit einander einschließen. Die zwei Bilder einer Kerzenflamme waren deutlich getrennt, um einen Winkel von  $0^{\circ} 49'$ , bei einer Abweichung von derselben von  $21^{\circ} 54'$  und  $21^{\circ} 6'$ . Die Exponenten folgen daraus  $= 1,652$  und  $= 1,694$ . Das entferntere Bild verschwindet, wenn die Axe des analysirenden Turmalins der Axe des brechenden Prisma's parallel ist; der Charakter dieses Bildes ist daher gleich dem des ordentlichen Strahles am Kalkspath. Die stärkere Brechung ist daher die ordentliche, die schwächere die außerordentliche.

Der Glanz auf den Theilungsflächen ist vollkommener Glasglanz in dem Individuum; wo aber mehrere zusammengewachsen erscheinen, oder unvollkommener gebildet sind, neigt er sich in's Perlmutterartige. Der Querbruch im Innern etwas fettig, wie dieß auch vom Diaspor angegeben ist. Die gegen die Axe geneigten Orthothypflächen sind oft gekörnt und zeigen einen deutlichen Diamantglanz.

Der Schemnitzer Diaspor ist, wie ich dieß einer gültigen Mittheilung des k. k. Hrn. Bergraths Ertel verdanke, auf dem Krouprinz-Ferdinand-Erbstollen beim

Dillner Georgi-Stollen unter ganz eigenthümlichen Verhältnissen gefunden worden. Die eingewachsenen Krystalle und unregelmässig gebildeten Individuen und strahligen Massen desselben kommen in einer weissen Bildstein- und Agalmatolith genannten Grundmasse vor, die selbst ebenfalls eine genauere Untersuchung verdient. Diese erscheint in einigen unregelmässigen Flötztrümmern von verschiedener Färbung und Beschaffenheit zwischen Dolomit und Kalkstein, und zwar zugleich mit Schwefelkies; der Dolomit bildet das Hangende, doch ist mir die Neigung der Auflagerungsfläche unbekannt. Das Ganze zu beiden Seiten von Dioritporphyr eingeschlossen.

Wenn auch zur vollständigen Darstellung insbesondere die Kenntniss der begleitenden Gesteinsvarietäten noch wünschenswerth bleibt, so ist doch auf jeden Fall so viel klar, dass wir es hier mit einem Repräsentanten einer reductiven oder katogenen Bildung zu thun haben. Noch ist der Schwefelkies ein neu gebildeter Begleiter.

Der sibirische Diaspor bildet Gangausfüllungen im Granit. Zwischen den Blättern desselben sind in den Winkeln Schwefelkieskrystalle, die Combination des Hexaëders und Octaëders, abgesetzt, aber sie sind verwittert, zu Eisenoxydhydrat geworden. Der Diaspor war also hier auch unter ähnlichen Umständen, wie der von Schemnitz gebildet, und dazumal war er wohl auch weiss, oder zeigte selbst den charakteristischen Trichroismus des schönen ungarischen Minerals; doch ist er später sammt seiner Umgebung den Oxydationsprocessen der Anogenie unterworfen gewesen, die statt Schwefelkies Brauneisenstein-Pseudomorphosen zurückliessen, und während dieses Vorganges sind wohl erst jene oberflächlichen Häutchen von Eisenoxydhydrat in den Sprüngen des Diaspors abgesetzt worden, welche nun die gelbe Farbe desselben bilden, und die Berzelius zuerst als aufserwesentlich betrachtete. Der Diaspor selbst aber blieb unverändert.

Bei der Verschiedenheit in den Angaben in Bezug auf die Krystallisationsverhältnisse, indem gewiss das Schemnitzer Mineral dem orthotypen Systeme angehört, während das anorthische dem Diaspor zugeschrieben wird, und bei dem höchst charakteristischen Trichroismus des ersteren hätte ich ihn wohl gerne als eine von dem sibirischen Diaspor verschiedene Species aufgestellt. Aber die Unvollkommenheit in der Kenntniss des ersteren hielt mich zurück, und ich kann jetzt nur die Mineralogen, denen gute Stücke zu Gebote stehen, bitten, ihre Arbeiten in dieser Beziehung neu vorzunehmen, damit sie endlich einen Schluss fassen können.

## VII. Ueber die Zuckersäure und ihre Salze; von W. Heintz.

Die Zuckersäure, welche ich zu meinen Versuchen verwendete, habe ich nicht nach einer der früheren Vorschriften dargestellt. Ich bediente mich dazu einer neuen Methode, welche mir in ungleich kürzerer Zeit bedeutend gröfsere Mengen derselben lieferte, als es nach den früheren möglich gewesen wäre.

Bei ihrer Darstellung kommt es darauf an, die Bildung von Oxalsäure so viel als möglich zu vermeiden, dabei aber dennoch so stark oxydirende Mittel auf den Zucker wirken zu lassen, dafs eine reichliche Bildung der Säure dadurch erzielt wird. Diefs hat man sonst durch Verdünnen der Salpetersäure zu erreichen gesucht. Wird aber verdünnte Salpetersäure mit Zucker gekocht, so bilden sich stets bedeutende Mengen Oxalsäure, deren Fortschaffung die Arbeit sehr verzögert.

Diefs brachte mich auf den Gedanken, dafs, was man durch Verdünnung der Säure zu erreichen gesucht

hat, vielleicht besser durch Erniedrigung der Temperatur erlangt werden könne. In der That zeigte es sich, daß, wenn Salpetersäure von dem specifischen Gewicht von 1,25 bis 1,30 bei 50° C. auf Zucker einwirkt, nur Spuren von Oxalsäure sich bilden. Einige Male habe ich sogar durch Zusatz von Chlorcalcium zu einem Theil der so erhaltenen Flüssigkeit, der vorher mit Ammoniak neutral gemacht worden war, nicht eine Spur eines Niederschlags erhalten können.

Wenn so die Bildung von Oxalsäure entweder ganz oder doch zum größten Theil vermieden wird, so kann man unmittelbar das saure Kalisalz darzustellen suchen. Zu dem Ende bildete ich durch Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali das neutrale Salz, und setzte dann so viel Essigsäure hinzu, daß die Masse schwach danach roch. Nach längerer Zeit setzte sich das saure Salz in bedeutender Menge ab.

Die beste Vorschrift zur Bereitung der Zuckersäure ist daher nach meinen Versuchen folgende: Ein Pfund Zucker wird mit drei Pfunden Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. in einer geräumigen Schale übergossen und bei gelinder Wärme aufgelöst. Man steigert darauf die Temperatur bis zu dem Punkt, bei welchem die ersten Blasen von salpetriger Säure entweichen. Darauf nimmt man die Schale sogleich vom Feuer und läßt die anfänglich sehr heftige Einwirkung vorübergehen, ohne weiter zu erhitzen. Sobald die Temperatur wieder auf 50° C. gesunken ist, setzt man unter die Schale eine kleine Spirituslampe, deren Flamme man so einrichtet, daß die Temperatur der Flüssigkeit ungefähr 50° C. bleibt. So erhitzt man sie unter Umrühren so lange, bis sie nicht mehr grünlich gefärbt ist, das heißt, so lange, als noch salpetrige Säure entweicht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit verdünnt man sie mit der Hälfte Wasser, sättigt sie mit trockenem kohlensaurem Kali, und setzt dann so viel Essigsäure hinzu, daß der Geruch da-

nach deutlich zu erkennen ist. Dann krystallisirt das saure zuckersaure Kali nach mehreren Tagen heraus. Dieß geschieht aber außerordentlich langsam. Selbst in einer Flüssigkeit die mehrere Wochen gestanden hat, setzen sich, wenn sie von dem ausgeschiedenen Salz abgossen wird, noch fernerhin Krystalle ab. Das so erhaltene noch gefärbte Salz wird zwischen Fließpapier von der Flüssigkeit stark abgepresst und in kochendem Wasser gelöst, aus dem es beim Erkalten herauskrystallisirt. Diese Operation muß so oft wiederholt werden, bis das Salz farblos und rein von allen fremden Beimengungen ist.

Aus dem so erhaltenen Kalisalz die freie Säure darzustellen, dazu konnte ich die früher angewendeten Methoden nicht benutzen; denn das zuckersaure Bleioxyd, dessen man sich dazu bediente, hat die Eigenschaft, wie ich weiter unten darthun werde, die Säuren, mit welchen vorher das Bleioxyd zu einem löslichen Salze verbunden war, mit in sich aufzunehmen. Dieß läßt sich nur schwierig vermeiden. Deshalb versuchte ich, sie aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure rein abzuscheiden. Dieß ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten verbunden; denn wendet man einen auch noch so schwachen Ueberschuß von Schwefelsäure dabei an, so wird die Säure beim Abdampfen braun oder schwarz; läßt man dagegen noch unzersetztes Barytsalz in derselben, so löst sich dieß in der freien Säure auf, und kann nicht durch Alkohol vollständig abgeschieden werden. Ich kehrte daher wieder zu der Methode, die Säure mittelst Schwefelwasserstoff abzuscheiden, zurück. Freilich konnte ich kein anderes Salz dazu anwenden, als das Cadmiumsalz. Die Darstellung desselben werde ich weiter unten anführen. Die daraus mittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Säure verbrannte auf einem Platinblech, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu lassen, enthielt auch nicht eine Spur der Säure, woran das Cadmiumoxyd vor

der Fällung gebunden war. Sie wurde im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampft, dann zur vollständigen Austrocknung im luftleeren Raum über Schwefelsäure sechs Wochen lang stehen gelassen. So erhielt ich eine spröde Masse, die aber, an die Luft gebracht, fast augenblicklich Feuchtigkeit anzog und klebrig wurde.

Nach dieser Methode der Darstellung der Zuckersäure erhielt ich aus 100 Theilen Zucker fast 6 Theile vollkommen reinen sauren zuckersauren Kalis, d. h. etwa 5 Th. der freien Säure, während die reichlichste Ausbeute, welche früher erhalten worden ist, nur 0,33 Proc. beträgt.

Ich versuchte die Zuckersäure auf die Weise krystallisirt darzustellen, wie Guérin Varry und Erdmann sie in diesem Zustande erhalten zu haben angegeben, allein ohne allen Erfolg. Weder schieden sich aus der zum Syrup abgedampften Säure, wenn sie in einer verstopften Flasche länger als einen Monat gestanden hatte, Krystalle aus, noch erlitt die unter der Luftpumpe zur möglichsten Trockenheit abgedampfte Säure an der Luft diejenige Veränderung, in eine krystallinische Masse, welche Erdmann sowohl bei der Metaweinsäure, als bei der Zuckersäure beobachtet hat. Ich vermurthe, daß ein geringer Gehalt an Kali oder Ammoniak die Ursache dieser Krystallabsonderung gewesen seyn mag, wodurch die Bildung des schwerlöslichen sauren Kali oder Ammoniaksalzes bedingt gewesen wäre.

Nicht allein im Wasser ist die Säure leicht löslich, sondern auch in Alkohol, aber schwer in Aether, wie schon Guérin Varry erwähnt. An der Luft zersetzt sich die concentrirte Säure nicht, bedeckt sich auch nicht einmal mit Schimmel, was aber, wenn man sie vorher verdünnt, sehr bald geschieht. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie leicht in Oxalsäure verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich, entwickelt schweflige Säure und wird schwarz. Mit einer

Auflösung von kaustischem Kali gekocht verändert sich die Säure nicht. Schmilzt man sie dagegen mit so wenig Wasser enthaltendem Kalihydrat, daß sein Kochpunkt etwa  $250^{\circ}$  ist, so wird sie zerlegt in Oxalsäure und Essigsäure. Neben dem Essigsäuregeruch entwickelt Schwefelsäure aus der Salzmasse aber auch den nach Buttersäure. Ein Atom der Säure  $6C8H7O$  zerfällt ganz einfach in ein Atom Oxalsäure  $C$  und ein Atom Essigsäurehydrat  $4C6H3O + H$ .

Die Zuckersäure selbst fällt eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durchaus nicht, weder in der Kälte, noch beim Kochen; auch wird dadurch kein metallisches Silber ausgeschieden. Uebersättigt man aber die Auflösung mit Ammoniak, so daß der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, so geschieht dies nach einiger Zeit. Wenn man diese Flüssigkeit kocht, so bedecken sich die Wände des Gefäßes mit einem glänzenden Metallspiegel, wie schon Erdmann erwähnt. Viele ihrer schwerlöslichen Salze haben die Eigenschaft, als flockige Niederschläge in der Kälte sich abzuscheiden, durch Kochen aber zuerst zu einer zähen Masse zusammenzuballen, dann durch längeres Kochen fest zu werden. Die Zuckersäure verhindert die Fällung des Eisenoxys durch Alkalien.

Weder die Säure selbst noch das saure Kali oder Ammoniaksalz verbreiten bei der trocknen Destillation den Geruch nach verbranntem Zucker, wodurch die Weinsäure und ihre Salze leicht unterschieden werden können.

Da die Zuckersäure im luftleeren Raume selbst nach mehreren Wochen nicht trocken erhalten werden konnte, im Wasserbade aber sich gelb und selbst hellbraun färbte, so schien mir eine Analyse derselben ohne Nutzen zu seyn; ich habe sie deshalb unterlassen. Die Analysen der zuckersauren Salze, deren ich jetzt Erwähnung thun werde, sind fast alle mittelst eines Apparats angestellt

worden, der mit dem von Erdmann und Marchand angewendeten ganz übereinstimmt. Nur setzte ich an Stelle ihrer Spirituslampe einen gewöhnlichen Liebig'schen Ofen. Die zu verbrennende Substanz mischte ich nicht mit dem Kupferoxyd, sondern füllte das Verbrennungsrohr mit diesem zur Hälfte an, glühte es zuerst in einem Strom atmosphärischer Luft durch, und brachte nun von hinten her die vorher im Wasserbade getrocknete Substanz, je nach der Basis des Salzes, in einem Glas- oder Platinschiffchen hinein, worauf die Verbrennung im Sauerstoffstrom begann. Auf diese Weise konnte in vielen Fällen zugleich die Basis der Salze bestimmt werden.

Zur Berechnung der Formeln habe ich das neuerdings von Berzelius vorgeschlagene Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,12 angewendet.

#### 1) Zuckersaures Kali.

Mit Kali bildet die Zuckersäure ein saures und ein neutrales Salz. Jenes ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser auflöslich, krystallisirt daher leicht. Es bedarf zu seiner Auflösung, bei einer Temperatur von 6° bis 8°, etwa 88 bis 90 Th. Wasser. Seiner Darstellung ist schon Erwähnung gethan worden. Wird es erhitzt, so bläht es sich außerordentlich auf, ohne zu schmelzen. Die Säure verkohlt dann, und verbrennt endlich vollständig, während kohlen-saures Kali zurückbleibt.

Dieses Salz ist zuerst von Erdmann dargestellt worden, der es aber für Weinstein hielt. Später zeigte Hefs, daß es eine eigenthümliche Säure enthalte. Er und Thaulow haben es analysirt. Zum Vergleich werde ich ihre Zahlen den von mir gefundenen beifügen.

0,6585 Grm. des Salzes, auf die oben angegebene Weise verbrannt, gaben 0,2218 Grm. Wasser und 0,6403 Grm. Kohlensäure, was entspricht 3,74 Proc. Wasserstoff und 26,55 Proc. Kohlenstoff.

0,6588

0,6588 Grm. gaben 0,2225 Grm. Wasser und 0,6417 Grm. Kohlensäure. Diefs entspricht 3,75 Proc. Wasserstoff und 26,59 Proc. Kohlenstoff.

Das Kali konnte im Platinschiff nicht gewogen werden, weil das Salz beim Verbrennen sich so stark aufbläht, dafs es aus demselben heraussteigt.

Ferner erhielt ich aus 0,449 Grm. des Salzes 0,1555 Grm. schwefelsaures Kali oder 18,72 Proc. Kali.

Da bei der Verbrennung des Salzes ein Theil der Kohlensäure an Kali gebunden zurückbleibt, so ist der gefundene Gehalt an Kohlenstoff um so viel zu gering, als die Kohlensäure enthält, welche 18,72 Proc. Kali in der Hitze binden können. Diefs beträgt 2,38 Proc. Danach wäre die Zusammensetzung des sauren zuckersauren Kalis folgende:

	I.	II.	Hefs.	Hefs.	Thaulow.	Berechnet.	
Kohlenstoff	28,93	28,97	28,52	28,58	29,38	29,04	12C
Wasserstoff	3,74	3,75	3,60	3,60	3,78	3,62	18H
Sauerstoff	48,61	48,56	49,22	49,16	47,98	48,33	15O
Kali	18,72	18,72	18,66	18,66	18,86	19,07	K
	100	100	100	100	100	100.	

Das neutrale zuckersaure Kali wird erhalten, wenn man das saure Salz mit Kali genau sättigt. Wird es bis zur Syrupdicke eingedampft und an trockner Luft stehen gelassen, so erhält man eine weisse krystallinische Salzkruste, die in Wasser sich sehr leicht auflöst, ohne jedoch an nicht zu feuchter Luft zu zerfliessen. Wenn man grössere Quantitäten dieses Salzes darstellt, so ist es nicht schwer es krystallisirt zu erhalten. Man hat nur dafür zu sorgen, dafs die syrupartige Auflösung so lange einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, bis durch das Erkalten nur ein Theil derselben fest wird. Die Form der Krystalle, die ich erhielt, konnte ich jedoch nicht bestimmen. Schon Guérin Varry beschreibt es als krystallisirbar.

0,458 Grm. desselben gaben 0,3502 Grm. Kohlen-

säure und 0,1177 Grm. Wasser. Diefs entspricht 20,88 Proc. Kohlenstoff und 2,86 Proc. Wasserstoff.

Aus 0,4572 Grm. erhielt ich 0,3499 Grm. Kohlensäure und 0,1178 Grm. Wasser, was entspricht 20,90 Proc. Kohlenstoff und 2,86 Proc. Wasserstoff.

Auch hier mußte das Kali besonders bestimmt werden. 0,3502 Grm. desselben Salzes gaben 0,1684 Grm. geschmolzenen kohlen-sauren Kalis. Diefs entspricht 32,74 Proc. Kali.

32,74 Proc. Kali behalten beim Verbrennen der Substanz im Sauerstoff 4,15 Proc. Kohlenstoff als Kohlensäure gebunden. Diese Zahl muß daher zu der unmittelbar gefundenen Menge Kohlenstoff hinzugezählt werden. So erhält man folgende Formel:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	25,03	25,05	25,17	6C
Wasserstoff	2,86	2,86	2,79	8H
Sauerstoff	39,37	39,35	39,10	7O
Kali	32,74	32,74	32,94	K
	100,00	100,00	100,00.	

## 2) Zuckersaures Natron.

Wird eine concentrirte Auflösung von Zuckersäure mit kohlen-saurem Natron gesättigt und mit Essigsäure versetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich selbst nach starker Concentration kein saures zuckersaures Natron absetzt. Neutralisirt man sie aber genau damit, so bleibt nach hinreichendem Abdampfen im Wasserbade eine gummiartige Masse zurück, die an der Luft ungemein schnell Feuchtigkeit anzieht. Läßt man die Auflösung dieses Salzes allmählig an der Luft verdunsten, so erhält man einen dicken Syrup, in welchem einige höchst kleine, unterm Mikroskop nicht bestimm-bare prismatische Krystalle schwimmen.

Der Analyse habe ich dieses Salz nicht unterwor-

fen, weil ich mir, wegen der Schwierigkeit es vollkommen auszutrocknen, kein Resultat davon versprechen konnte.

Wird saures zuckersaures Kali mit kohlen-saurem Natron genau neutralisirt, so erhält man eine Salzmasse, die beim freiwilligen Verdunsten nicht krystallisirt, sondern nur als Syrup erhalten werden kann. In der Masse bildeten sich nur Spuren von höchst kleinen Krystallen, deren Form unterm Mikroskop nicht zu erkennen war. Setzt man es längere Zeit einer Temperatur von  $100^{\circ}$  C. aus, so bekommt man eine gummiähnliche Masse, die an der Luft schnell feucht wird.

### 3) Zuckersaures Ammoniak.

Wenn man Zuckersäure mit Ammoniak übersättigt und die Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, so trocknet sie zu einem Gummi ein. Diefs ist das neutrale Salz, das, in der Kälte wieder aufgelöst, neutral reagirt.

Erhitzt man aber die Auflösung so lange, bis sie nicht mehr Ammoniak entweichen läßt, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in vierseitigen Säulen heraus, das schon von Guérin Varry dargestellt, und sogar, weil es sehr leicht krystallisirt, zur Reinigung seiner Säure angewendet worden ist. Es reagirt sauer und ist schwer in Wasser löslich, obgleich etwas leichter, als das saure Kalisalz.

Es ist nur von Thaulow analysirt worden. Guérin Varry giebt zwar eine Formel dafür an, doch ohne sie auf experimentellem Wege zu bestätigen. Ich füge Thaulow's Analyse der meinigen bei.

0,3755 Grm. sauren zuckersauren Ammoniaks gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoff 0,4373 Grm. Kohlensäure und 0,1945 Grm. Wasser. Die Rechnung ergibt also 31,80 Proc. Kohlenstoff und 5,76 Proc. Wasserstoff.

Um den Stickstoff zu bestimmen, wurden 0,3674 Grm. des Salzes mit Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser gelöst, und durch Platinchlorid und mit Aether versetztem Alkohol gefällt. Das so erhaltene Ammonium-Platinchlorid liefs nach dem Glühen 0,158 Grm. Platin zurück, was 6,17 Proc. Stickstoff entspricht.

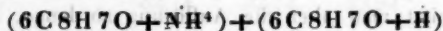
Aus diesen Zahlen folgt folgende Formel:

	Heinitz.	Thaulow.	Berechnet.	
Kohlenstoff	31,80	32,14	31,73	12C
Wasserstoff	5,76	5,82	5,71	26H
Sauerstoff	56,27	62,04	56,33	16O
Stickstoff	6,17			
	100,00	100,00	100,00.	2N

Die Zusammensetzung des sauren zuckersauren Ammoniaks entspricht demnach genau der des sauren Kalisalzes. Denn dieses kann durch die Formel



jenes durch die Formel



ausgedrückt werden. Ein Atom Kalium ist also hierin durch ein Atom Ammonium ersetzt.

Wenn man saures zuckersaures Kali mit Ammoniak sättigt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abdampft, so bekommt man eine gummiartige Masse, die, an die Luft gebracht, sehr schnell Feuchtigkeit anzieht, und nach kurzer Zeit einige Krystalle absetzt. Diese scheinen saures zuckersaures Kali zu seyn. Kocht man die Auflösung, so geht Ammoniak fort, und man erhält das saure zuckersaure Kali wieder.

#### 4) Zuckersaure Magnesia.

Wird neutrales zuckersaures Kali mit schwefelsaurer Magnesia in wässriger Auflösung gemischt, so entsteht kein Niederschlag, auch nicht durch Kochen, wenn man nicht zu stark einkocht. Wird aber Zuckersäure

mit Magnesia im Ueberschuß gekocht, so erhält man ein Pulver, was, ausgewaschen, noch Zuckersäure enthält während die Flüssigkeit auch nicht frei davon ist. Wendet man statt Zuckersäure saures zuckersaures Kali an, so ist der Erfolg ungefähr derselbe.

Um das schwerlösliche Salz so rein als möglich zu erhalten, kochte ich eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit so wenig Magnesia, daß die überstehende Flüssigkeit noch sauer reagirte. Dabei scheidet sich ein weißes krystallinisches Pulver aus, während in der Auflösung neutrales zuckersaures Kali bleibt, das durch Zusatz von Essigsäure als saures Salz wieder abgeschieden werden kann.

Das so gewonnene Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer auflöslich, in heißem jedoch etwas leichter, so daß es umkrystallisirt werden kann. Es kann auch durch doppelte Zersetzung dargestellt werden, wenn man die Mischung der Auflösungen des neutralen zuckersauren Kalis und der schwefelsauren Magnesia stark einkocht. Es scheidet sich dann in derselben Form ab, wie wenn es nach der ersten Methode bereitet wird, nämlich in zarten Blättchen.

Das durch Kochen von saurem zuckersauren Kali mit Magnesia unmittelbar erhaltene Salz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen.

0,3992 Grm. gaben 0,3613 Grm. Kohlensäure und 0,177 Grm. Wasser, was 24,71 Proc. Kohlenstoff und 4,93 Proc. Wasserstoff entspricht. Im Platinschiffchen blieben 0,059 Grm. oder 14,78 Proc. Magnesia zurück.

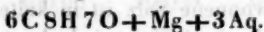
0,4218 Grm. desselben Salzes lieferten 0,3849 Grm. Kohlensäure und 0,187 Grm. Wasser. Diefs entspricht 24,91 Proc. Kohlenstoff und 4,93 Proc. Wasserstoff. Rückständig blieben im Platinschiffchen 0,0632 Grm. oder 14,98 Proc. Magnesia.

Dasselbe Salz wurde umkrystallisirt und nochmals analysirt.

0,5798 Grm. gaben 0,530 Grm. Kohlensäure und 0,2625 Grm. Wasser, woraus durch Rechnung 24,96 Proc. Kohlenstoff und 5,03 Proc. Wasserstoff gefunden werden. Im Platinschiff blieben 0,0826 Grm. oder 14,25 Proc. Magnesia.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	24,71	24,91	24,96	25,09	6 C
Wasserstoff	4,93	4,93	5,03	4,86	14 H
Sauerstoff	55,58	55,18	55,76	55,67	10 O
Magnesia	14,78	14,98	14,25	14,38	Mg
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



#### 5) Zuckersaure Baryterde.

Wenn man eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit Chlorbaryum versetzt, und Ammoniak im Ueberschuß hinzufügt, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab. Es ist diess derselbe, der entsteht, wenn man Zuckersäure mit Barytwasser im Ueberschuß fällt. Er ist in Wasser schwer löslich, doch beim Aussüßen nimmt das Wasser viel davon auf. Schon Fourcroy sagt von ihm, daß er in freier Zuckersäure löslich sey. Guérin Varry stellte das Salz zuerst durch doppelte Zersetzung dar, doch kennt er es nur im flockigen Zustande, während es auch, wie ich sogleich zeigen werde, krystallinisch erhalten werden kann. Fällt man nämlich das Salz im Kochen, so scheidet es sich krystallinisch körnig ab, ist nun weit schwerer löslich, und daher viel leichter auszuwaschen. Es bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, prismatische Krystalle, deren Form nicht genauer bestimmt werden konnte.

Ich versuchte auch dieses Salz mit dem oben beschriebenen Apparat zu analysiren. Es mußte dabei ent-

weder kaustische oder kohlensaure Baryterde, oder beide gemengt in dem Platinschiffchen zurückbleiben. In diesem letzteren Falle hätte sich die Menge der Kohlensäure, welche an Baryt gebunden geblieben war, nicht gut bestimmen lassen, weil man nicht wissen konnte, ob der kohlensäurefreie Theil des Baryts als Hydrat oder wasserfrei in dem Gemenge enthalten wäre.

Aus meinen Versuchen geht aber hervor, daß reine kohlensaure Baryterde beim Verbrennen des Salzes entsteht, denn wenn der Rückstand auf dem Platinschiffchen mit kohlensaurem Ammoniak betröpfelt und durch Hitze wieder vollständig getrocknet wird, so nimmt er durchaus nicht an Gewicht zu.

0,4877 Grm. der im Kochen gefällten zuckersauren Baryterde gaben, auf die oben beschriebene Weise verbrannt, 0,3047 Grm. Kohlensäure und 0,1065 Grm. Wasser. Diefs entspricht 17,06 Proc. Kohlenstoff und 2,43 Proc. Wasserstoff. Im Platinschiff blieben 0,277 Grm. kohlensaure Baryterde, die aus 0,2149 Grm. Baryterde und 0,0621 Grm. Kohlensäure bestehen. Daraus findet man durch Rechnung 44,07 Proc. Baryterde und 3,49 Proc. Kohlenstoff.

0,4373 Grm. desselben Salzes gaben 0,248 Grm. kohlensaure Baryterde und 0,100 Wasser, das ist 44,00 Proc. Baryterde und 2,54 Proc. Wasserstoff.

0,5236 Grm. eines von Neuem dargestellten Salzes gaben 0,296 Grm. kohlensaure Baryterde, 0,326 Grm. Kohlensäure, wozu noch 0,0663 Grm. hinzukommen, die mit der Baryterde verbunden geblieben waren, und 0,1084 Grm. Wasser. Diefs entspricht 20,46 Proc. Kohlenstoff, 2,30 Proc. Wasserstoff und 43,86 Proc. Baryterde.

0,3975 Grm. desselben Salzes gaben 0,0856 Grm. Wasser oder 2,39 Proc. Wasserstoff.

Aus 1,238 Grm. zuckersaurer Baryterde erhielt ich endlich 0,832 Grm. schwefelsaure Baryterde, das heist 44,11 Proc. Baryterde.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet.	
Kohlenstoff	20,55	—	20,46	—	—	20,89	6 C
Wasserstoff	2,43	2,54	2,30	2,39	—	2,31	8 H
Sauerstoff	32,95	—	33,38	—	—	32,45	7 O
Baryterde	44,07	44,00	43,86	—	44,11	44,35	Ba
	100,00		100,00			100,00	

#### 6) Zuckersaure Kalkerde.

Man erhält sie, wenn Chlorcalcium mit neutralem zuckersauren Kali gefällt wird. Der flockige Niederschlag ist in Wasser durchaus nicht unlöslich. Besonders kochendes Wasser löst viel davon auf. Die in der Kochhitze gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die sich nur schwierig, selbst in kochendem Wasser, auflösen. Unter dem Mikroskop betrachtet, scheinen sie rhombische Säulen zu seyn, deren Kanten gerade abgestumpft, und auf deren scharfen Seitenkanten zwei Endflächen gerade aufgesetzt sind.

Indem ich unternahm, das Salz auf dieselbe Weise, wie die früheren, zu analysiren, setzte ich voraus, daß es sich wie das Barytsalz verhalten würde, d. h. daß ich das rückständige Gemenge von kaustischem und kohlen-saurem Kalk im Platinschiffchen würde wägen, und also die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure bestimmen können; allein es blähte sich so auf, daß es aus dem Schiffchen herausstieg. Deshalb erhitzte ich es so stark und anhaltend als möglich, so daß wohl anzunehmen war, daß die Kohlensäure sämmtlich aus dem Kalk ausgetrieben sey. Bei der ersten Analyse glückte dies weniger als bei der zweiten.

0,3357 Grm. des Salzes gaben 0,3245 Grm. Kohlensäure und 0,1122 Grm. Wasser, was 26,39 Proc. Kohlenstoff und 3,71 Proc. Wasserstoff entspricht.

Aus 0,368 Grm. erhielt ich 0,361 Grm. Kohlensäure und 0,1212 Grm. Wasser. Dies entspricht 26,79 Proc. Kohlenstoff und 3,66 Proc. Wasserstoff.

Um die Kalkerde zu bestimmen, wurden 0,356 Grm. des Salzes verkohlt, die Kohle verbrannt, und die Kalkerde durch kohlen-saures Ammoniak auf die gewöhnliche Weise in kohlen-saure Kalkerde verwandelt. Zurück blieben 0,1329 Grm. kohlen-saurer Kalk, das heißt 21,01 Proc. Kalkerde.

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	26,39	26,79	27,00	6 C
Wasserstoff	3,71	3,66	3,74	10 H
Sauerstoff	48,89	48,54	47,93	8 O
Kalkerde	21,01	21,01	21,33	Ca
	100,00	100,00	100,00.	

Ogleich die angewendete Methode der Analyse für dieses Salz in sofern unvollkommen war, als man kein Mittel hatte, sich von der vollständigen Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalk zu überzeugen, so scheint mir dennoch seine Zusammensetzung dadurch mit hinreichender Genauigkeit bestimmt zu seyn. Die Formel für dasselbe wäre demnach  $6\text{C} 8\text{H} 7\text{O} + \text{Ca} + \text{H}$ .

#### 7) Zuckersaures Eisenoxydul.

Wenn Zuckersäure mit metallischem Eisen gekocht wird, so löst sich das Metall unter reichlicher Wasserstoffentwicklung auf, wie schon seit Guérin Varry bekannt ist. Das leicht lösliche Eisenoxydulsalz giebt beim Abdampfen eine nicht krystallisirende gummiartige Masse.

#### 8) Zuckersaures Eisenoxyd.

Zuckersäure löst Eisenoxydhydrat auf und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die schwer von dem überschüssigen Eisenoxydhydrat gesondert werden kann.

Wird eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit Eisenoxydhydrat kalt oder warm behandelt, so löst sich dieses auf; die gelbgefärbte Flüssigkeit kann aber

auf keine Weise von dem überschüssig zugesetzten Eisenoxydhydrat abfiltrirt werden. Es scheint sich hier mit der Zeit ein unlösliches Eisenoxydsalz zu bilden, denn die Flüssigkeit wird nach und nach immer heller gefärbt, während der höchst feine Niederschlag sich sehr vermehrt. Dieser setzte sich selbst nach sechs Wochen in einem hohen Cylindergefäß nur höchst wenig ab.

#### 9) Zuckersaures Zinkoxyd.

Dieses Salz ist zuerst von Guérin Varry durch Kochen von granulirtem Zink mit einer Auflösung von Zuckersäure dargestellt worden. Dieselbe Methode befolgten nach ihm Thaulow und Hefs. Auf diese Weise wurde ein körniges, weißes, in Wasser fast unlösliches Pulver erhalten, das sich aber in freier Zuckersäure leicht auflöste.

Statt dieser Methode wendete ich die der doppelten Zersetzung an. Das neutrale zuckersaure Kali wurde nämlich mit schwefelsaurem Zinkoxyd kochend gefällt, der weiße, fast unlösliche Niederschlag mit vielem Wasser gekocht, filtrirt, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte mehrere Tage stehen gelassen. Es setzten sich dann wenige kleine Krystalle ab. Die über ihnen stehende Flüssigkeit kochte ich von Neuem mit dem nicht gelösten Rückstand, filtrirte die Flüssigkeit wieder in das Gefäß hinein, worin die schon gebildeten Krystalle sich befanden, und liefs von Neuem krystallisiren. Nachdem diefs sieben bis acht Mal wiederholt war, hatte sich endlich eine zu den Analysen hinreichende Menge Krystalle gebildet. Die größten derselben waren etwa eine Linie lang, und bildeten, wie es schien, rectanguläre Prismen. Wegen unvollkommenen Glanzes konnten die Winkel nicht gemessen werden.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:  
0,496 Grm. desselben gaben 0,4487 Grm. Kohlensäure und 0,1581 Grm. Wasser; im Glasschiff blieben

0,1388 Grm. Zinkoxyd. Diefs beträgt in Procenten 24,70 Kohlenstoff, 3,54 Wasserstoff und 27,98 Zinkoxyd. 0,581 Grm. gaben 0,5206 Grm. Kohlensäure, 0,190 Grm. Wasser und 0,1644 Grm. Zinkoxyd, oder 24,47 Proc. Kohlenstoff, 3,63 Proc. Wasserstoff und 28,29 Proc. Zinkoxyd.

Diese Zahlen stimmen nicht mit denen von Hefs und Thaulow gefundenen überein. Zum Vergleich stelle ich die Resultate der Analysen hier zusammen:

	Thaulow.	Hefs.	Berechnet.	
Kohlenstoff	26,28	25,66	26,45	6 C
Wasserstoff	3,06	3,15	2,93	8 H
Sauerstoff	41,55	42,34	41,09	7 O
Zinkoxyd	29,11	28,85	29,53	Zn
	100,00	100,00	100,00.	

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	24,70	24,47	24,81	6 C
Wasserstoff	3,54	3,63	3,44	10 H
Sauerstoff	43,78	43,61	44,05	8 O
Zinkoxyd	27,98	28,29	27,70	Zn
	100,00	100,00	100,00.	

Andererseits stimmen sie aber unter sich auch nicht so vollkommen überein, dafs man einen sicheren Schluss daraus zu ziehen berechtigt wäre. Deshalb stellte ich zwei Mal das Salz nach der von Thaulow und Hefs angewendeten Methode dar.

Ich erhielt aus 0,4207 Grm. des einen Salzes 0,3935 Grm. Kohlensäure, 0,1223 Grm. Wasser und 0,120 Grm. Zinkoxyd, was 25,54 Proc. Kohlenstoff, 3,23 Proc. Wasserstoff und 28,76 Proc. Zinkoxyd entspricht.

0,4986 Grm. des anderen gaben 0,4726 Grm. Kohlensäure, 0,146 Grm. Wasser und 0,1436 Grm. Zinkoxyd. Diefs beträgt in Procenten 25,88 Kohlenstoff, 3,25 Wasserstoff und 28,80 Zinkoxyd.

Vergleicht man diese Analysen mit denen von Thaulow und Hefs, so stimmen sie mit der von Hefs recht gut überein, während die von Thaulow nicht unbedeutend davon verschieden ist. Sie differiren aber mit der Berechnung nach der Formel  $6C8H7O + Zn$  zu sehr, als das man diese als die richtige betrachten dürfte, obgleich Thaulow's Zahlen mehr dafür sprechen.

Allein diese einzige Analyse möchte dreien anderen, die mit jedesmal besonders dargestellten Salzen und von verschiedenen Chemikern ausgeführt sind, nicht die Waage halten.

Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	I.	II.	Thaulow.	Hefs.	Ber. nach d. Formel $6C8H7O$ + Zn.	Ber. nach d. Formel $12C18H15O$ + 2Zn.
Kohlenst.	25,54	25,88	26,28	25,66	26,45	25,61
Wasserst.	3,23	3,25	3,06	3,15	2,93	3,19
Sauerstoff	42,47	42,07	41,55	42,34	41,09	42,61
Zinkoxyd	28,76	28,80	29,11	28,85	29,53	28,59
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, das die von Hefs und mir gefundenen Zahlen ganz der Formel  $12C18H15O + 2Zn$  entsprechen.

Man könnte den Einwand machen, das das Salz, wie auch Hefs von dem seinigen vermuthet, vielleicht nicht hinreichend getrocknet worden seyn möchte, und das dadurch der etwas zu grose Wassergehalt zu erklären wäre. Allein da es hier besonders auf genaue Bestimmung des Wasserstoffs ankam, so habe ich alle nur mögliche Sorgfalt auf das Trocknen des Salzes verwendet. Die Analyse wurde nicht eher begonnen, als bis das im Wasserbade getrocknete Salz drei Mal, nach Zwischenräumen von einer halben Stunde, gewogen, dasselbe Gewicht beibehielt.

Das zuckersaure Zinkoxyd verhält sich also ganz wie das neutrale weinsteinsäure Kali, von dem Dumas <sup>1)</sup> und Graf Schaffgotsch <sup>2)</sup> gezeigt haben, daß zwei Atome desselben bei 100° C. noch ein Atom Wasser hartnäckig festhalten. Aehnliches hat Hagen <sup>3)</sup> von mehreren äpfelsauren Salzen nachgewiesen.

Man könnte dieses Salz als eine Verbindung von 2 At. zuckersaurem Zinkoxyd  $= 2(6C\ 8H\ 7O + Zn)$  mit einem Atom Wasser betrachten, während vielleicht das oben erwähnte krystallisirte Salz ein Atom zuckersaures Zinkoxyd auf ein Atom Wasser enthält.

Ein Doppelsalz von zuckersaurem Kali mit zuckersaurem Zinkoxyd darzustellen, ist mir nicht gelungen. Kocht man saures zuckersaures Kali mit Zinkoxyd, so schlägt sich zuckersaures Zinkoxyd nieder und neutrales zuckersaures Kali bleibt aufgelöst.

#### 10) Zuckersaures Cadmiumoxyd

Man erhält dieses Salz, wenn neutrales zuckersaures Kali durch ein lösliches Cadmiumsalz gefällt wird. Ich wendete dazu theils salpetersaures, theils schwefelsaures Cadmiumoxyd an. Das Salz ist schwer, fast unlöslich in kaltem Wasser. In heißem Wasser ist es etwas löslicher. Wird es kalt gefällt, so bildet es einen weißen flockigen Niederschlag, der sich schwer auswaschen läßt. Gießt man aber die kochend heißen Auflösungen der beiden Salze zusammen und kocht die Mischung längere Zeit, so setzt sich ein weißes, schweres, krystallinisches Pulver ab, das leicht ausgewaschen werden kann. Die Form der Krystalle, woraus der Niederschlag besteht, kann unter dem Mikroskop nicht deutlich erkannt werden. Sie erscheinen meistens nadelförmig.

1) *Annal. de phys. et de chim.* 3 Serie, V, p. 367.

2) *Poggendorff's Annalen*, Bd. LVII S. 266.

3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, XXXVIII, S. 257.

mig, oft aber auch, besonders wenn sich das Salz aus einer verdünnten Lösung während des Abdampfens absetzt, concentrisch zu Kugeln gruppirt.

Wird das in der Kälte frisch gefällte flockige zuckersäure Cadmiumoxyd gekocht, so ballt es zuerst harzartig zusammen, und wird durch längeres Kochen endlich fest und spröde.

Das Salz wurde wie die früheren analysirt; doch mußte das Cadmiumoxyd besonders bestimmt werden, weil einerseits das Oxyd so leicht reducirbar, andererseits das Metall so flüchtig ist, daß das Verbrennungsrohr stets mit Cadmiumoxyd beschlägt.

0,4657 Grm. zuckersaures Cadmiumoxyd gaben 0,3767 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser, was 22,09 Proc. Kohlenstoff und 2,52 Proc. Wasserstoff beträgt.

0,416 Grm. desselben Salzes gaben 0,3623 Grm. Kohlensäure und 0,1018 Grm. Wasser oder 22,19 Proc. Kohlenstoff und 2,54 Proc. Wasserstoff.

Um den Gehalt an Cadmiumoxyd in diesem Salze zu bestimmen, wurden 0,4343 Grm. desselben in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Schwefelcadmium betrug 0,199 Grm. Diefs entspricht 0,1766 Grm. oder 40,66 Proc. Cadmiumoxyd.

Zur Controle der Richtigkeit der angeführten Analysen stellte ich das Salz noch einmal dar.

0,490 Grm. desselben gaben 0,4006 Grm. Kohlensäure und 0,1125 Grm. Wasser oder 22,32 Proc. Kohlenstoff und 2,55 Proc. Wasserstoff.

Ferner gaben 0,452 Grm. des Salzes 0,2045 Grm. Schwefelcadmium, d. h. 0,1815 Grm. oder 40,15 Proc. Cadmiumoxyd.

Die Resultate dieser Analysen führen zu folgender Formel:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	22,09	22,19	22,32	22,57	6 C
Wasserstoff	2,52	2,54	2,55	2,50	8 H
Sauerstoff	34,73	34,61	34,98	35,04	7 O
Cadmiumoxyd	40,66	40,66	40,15	39,89	Cd
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

#### 11) Zuckersaures Bleioxyd.

Dieses Salz ist schon vielfach dargestellt worden. Man benutzte es, seiner Schwerlöslichkeit willen, schon seit der Entdeckung der Zuckersäure zu ihrer Darstellung. Analysirt hat es zuerst Guérin Varry, der aber eben so wenig eine richtige Formel dafür aufstellte, als kurze Zeit darauf Erdmann. Die Analysen dieses Chemikers zeigen aber, daß es sehr schwer ist, ein constant zusammengesetztes Salz darzustellen.

Nach ihm hat Thaulow, auf die Zusammensetzung eines zuckersauren Bleioxyds gegründet, eine Ansicht über die Constitution der Zuckersäure aufgestellt, welche bald gerechte Anfechtung von Seiten Hefs's erfuhr. Thaulow behauptet nämlich, ein Bleisalz erhalten zu haben, welches auf 12 Atome Kohlenstoff 5 Atome Bleioxyd enthielte, daß also die Säure eine fünfbasische sey, was er durch die Analysen des sauren Ammoniak- und Kalisalzes, so wie des Zinksalzes zu bestätigen sucht. Die Säure selbst nämlich besteht, nach ihm, aus  $12C_{10}H_{11}O$ , enthält aber außerdem 5 Atome Wasser, die theilweise oder vollständig durch Basen ersetzt werden können. In den oben genannten sauren Salzen ist nur ein Atom Wasser durch eine Base ersetzt, im Zinksalz zwei, und im nach ihm dargestellten Bleisalz 5 Atome.

Thaulow führt noch ein dreiatomiges Bleisalz an, welches er aber nicht selbst dargestellt, geschweige denn analysirt hat. Er entnimmt es aus den Analysen von Erdmann. Hefs macht aber schon mit Recht darauf

aufmerksam, daß diese Analyse durchaus nicht mit der von Thaulow dafür aufgestellten Formel übereinstimmt. Seine Ansicht gründet sich also allein auf die zwei Analysen, welche er mit seinem Bleisalz angestellt hat, und wenn diese auch, sowohl unter sich, als mit der Berechnung vollkommen übereinstimmen, so zeigen doch schon die Analysen von Hefs bedeutende Abweichungen. Dieser erhielt nämlich Salze mit 72,05; 76,99; 79,53; 80,13; 89,05 Proc. Bleioxyd. Wenn sie mit Kupferoxyd verbrannt wurden, gaben sie Zahlen, die ganz von denen Thaulow's verschieden, aber auch der Formel der Zuckersäure so wenig entsprechend sind, daß diese Abweichungen nicht durch bloße Wasserabgabe erklärt werden können.

Durch fernere Versuche weist er nach, daß Zuckersäure, mit Bleioxyd gekocht, nur so viel Wasser verliert, daß die an Bleioxyd gebundene Säure der Formel  $6C_8H_7O$  entspricht. Er schließt aus allen diesen That-sachen, daß Thaulow's fünfbasisches Salz nicht ein reines zuckersaures Bleioxyd sey.

Diesen Resultaten von Hefs entsprechen die meinigen vollkommen. Ich stellte nämlich, ganz genau nach der Vorschrift von Thaulow, das Bleisalz dar, wusch es aber mit frisch ausgekochtem Wasser aus und trocknete es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe, um den Zutritt der Kohlensäure so viel als möglich zu vermeiden. Dennoch entwickelte das so erhaltene trockne Salz, wenn es mit Wasser angeschüttelt und mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt wurde, einige Bläschen von Kohlensäure.

0,8904 Grm. desselben gaben 0,9226 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Dies entspricht 0,6787 Grm. Bleioxyd oder 76,22 Proc.

1,267 Grm. mit Kupferoxyd im Sauerstoff verbrannt, gaben 0,5052 Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser. Daraus berechnet man 10,89 Proc. Kohlenstoff und 1,17 Proc.

Was-

Wasserstoff. Ferner blieben im Glasschiffchen 0,527 Grm. Bleioxyd und 0,406 Grm. Blei. Diefs entspricht 76,12 Proc. Bleioxyd.

Aus 1,416 Grm. desselben Salzes erhielt ich 0,561 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser, was 10,82 Proc. Kohlenstoff und 1,17 Proc. Wasserstoff entspricht. Im Glasschiffchen blieben 0,4774 Grm. Bleioxyd und 0,5578 Grm. Blei, d. h. 76,15 Proc. Bleioxyd.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	10,89	10,82	—
Wasserstoff	1,17	1,17	—
Sauerstoff	11,82	11,86	—
Bleioxyd	76,12	76,15	76,22.

Diese Analysen gaben also von denen Thaulow's durchaus verschiedene Resultate. Zu bemerken ist besonders, dafs der von mir gefundene Wasserstoffgehalt weit gröfser ist, wenn er auch im Verhältnifs zum Kohlenstoffgehalt etwas weniger beträgt, als die Formel der Zuckersäure es verlangt, während der Sauerstoffgehalt aufserordentlich viel zu gering ist. Wenn man nämlich von der Menge des gefundenen Kohlenstoffs ausgeht, und nach der Formel  $6C_8H_7O$  den Wasserstoff und Sauerstoff berechnet, den die Analyse hätte geben müssen, wenn der saure Bestandtheil des Salzes reine Zuckersäure gewesen wäre, so findet man für die erste Analyse 1,21 Proc. Wasserstoff und 16,91 Proc. Sauerstoff, und für die zweite 1,20 Proc. Wasserstoff und 16,80 Proc. Sauerstoff, also etwa 5 Proc. Sauerstoff mehr, als die Analyse gegeben hat.

Diefs brachte mich auf den Gedanken, dafs das Salz Essigsäure in seiner Zusammensetzung enthalten möchte, worauf auch schon die Untersuchungen von Hefs hindeuten schienen. Doch behauptet dieser nur, dafs die Veränderung der Zusammensetzung der Zuckersäure im Thaulow'schen zuckersauren Bleioxyd »kraft der Mit-

wirkung der Essigsäure geschehen müsse.“ Er nimmt also nicht bestimmt an, daß Essigsäure mit in die Verbindung eingegangen sey. Außerdem sagt er, er habe aus der mit Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säure nicht mehr das saure zuckersaure Kali krystallisiren können. Es scheint also, als nähme er an, daß Zuckersäure gar nicht mehr in dem Salze enthalten sey. Deshalb konnte ich mich nicht begnügen, die Essigsäure darin nachzuweisen, sondern ich mußte auch zeigen, daß das saure zuckersaure Kali daraus wieder dargestellt werden könne.

Zu dem Zwecke zersetzte ich eine hinreichende Menge des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, und liefs die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Papier bedeckt, 24 Stunden stehen. Es war der Schwefelwasserstoffgeruch vollständig verschwunden, und an dessen Stelle der nach Essigsäure getreten. Er war deutlich, doch schwach. Ich destillirte daher die Flüssigkeit so weit ab, daß der Rückstand schwach gelb gefärbt war. Das Destillat hatte denselben schwachen Geruch nach Essigsäure, während der Rückstand stärker danach roch.

Einen Theil des sauren Destillats sättigte ich mit kohlsaurem Natron und dampfte stark ein; dann setzte ich Eisenchlorid hinzu, und bekam die charakteristische dunkelrothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds. Das übrige wurde gleichfalls mit kohlsaurem Natron gesättigt, und in der Kochhitze mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Es schieden sich nach einiger Zeit Krystallchen von essigsaurem Quecksilberoxydul ab. Hiedurch ist die Anwesenheit von Essigsäure in dem Thaulow'schen Salze erwiesen.

Den Rückstand von der Destillation der sauren Flüssigkeit sättigte ich darauf mit kohlsaurem Kali und setzte Essigsäure hinzu, bis die Flüssigkeit den Geruch danach annahm. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle ab, die an allen Eigenschaften als saures zuckersaures Kali erkannt wurden.

Es bleibt jetzt nur noch übrig zu erklären, weshalb der Kohlenstoffgehalt des Thaulow'schen Salzes durch die meisten Analysen gröfser gefunden worden ist, als dem Verhältnifs von 6 At. Kohlenstoff zu 8 At. Wasserstoff entspricht, statt dafs er hätte geringer seyn müssen, wenn seine Zusammensetzung allein durch einen Gehalt an Essigsäure verändert worden wäre. Ich glaube diesen scheinbaren Widerspruch dadurch gelöst zu haben, dafs ich eine zweite Verunreinigung darin nachzuweisen vermochte.

Schon oben erwähnte ich, dafs das Salz, selbst wenn es mit ausgekochtem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wird, von geringen Mengen Kohlen-säure nicht frei sey. Es enthält aber weit mehr davon, wenn man diese Vorsichtsmafsregeln versäumt, wovon ich mich durch Versuche hinreichend überzeugt habe.

Die Möglichkeit einer theilweisen Veränderung der Zuckersäure selbst bei Darstellung des Salzes wird zwar durch alle diese Versuche nicht ausgeschlossen, indessen lassen sich wohl alle die verschiedenen Resultate der Analysen desselben, vielleicht nur mit Ausnahme der von Thaulow, durch einen veränderlichen Gehalt an zuckersaurem, essigsurem und kohlensaurem Bleioxyd erklären.

Eine indirecte Bestätigung erhält diese Behauptung dadurch, dafs es mir gelungen ist, eine constant zusammengesetzte Verbindung von salpetersaurem und zuckersaurem Bleioxyd zu erhalten. Ich wollte nämlich versuchen dieses durch Fällung des salpetersauren Bleioxyds mit zuckersaurem Kali darzustellen. Zu dem Ende wurde das letztere mit einem Ueberschufs von ersterem gekocht. Anfangs schied sich ein flockiges, dann harzartig zusammenballendes Salz ab, von dem ich, sobald Krystallchen sich abzusetzen begannen, die klare Flüssigkeit abgofs. Aus dieser schieden sich weifse Krystallschüppchen in Menge aus, welche, unter dem Mikroskop betrachtet,

höchst feine Blättchen von der Form regulärer Sechsecke darstellten.

Dieses Salz ist fast unlöslich in Wasser, und kann leicht ausgewaschen werden. Erhitzt man es in einem Porcellantiegel, so explodirt es plötzlich noch vor dem Glühen mit schwacher Feuererscheinung und wird schwarz von ausgeschiedener Kohle. Diese Eigenschaft deutet schon auf einen Gehalt an Salpetersäure hin. Es ist aber leicht sie durch Schwefelsäure und Eisenvitriol aufzufinden, da sie in nicht unbedeutender Menge darin enthalten ist.

Um die Zusammensetzung dieses Salzes zu bestimmen, wurde ein Verbrennungsrohr, wie bei der gewöhnlichen Methode organische Körper zu analysiren, in ein dünnes Rohr ausgezogen, das aber am Ende offen und an einer Stelle so dünn war, dafs es leicht abgeschmolzen werden konnte. Diefes wurde auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd, der zu verbrennenden Substanz und einer bedeutenden Schicht Kupferdrehspäne gefüllt, welche letztere aber nicht allein in der Luft, sondern auch im Wasserstoff geglüht waren, wodurch das durch jene Operation gebildete, die vollständige Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff hindernde Kupferoxyd wieder reducirt wurde. Nachdem das Rohr gefüllt war, wurde es im Sandbade bei  $100^{\circ}$  C. erwärmt, und ein Strom trockener, kohlensäurefreier, atmosphärischer Luft hindurchgeleitet, darauf das ausgezogene Ende abgeschmolzen und die Verbrennung wie gewöhnlich eingeleitet. Sobald aber das kaustische Kali in dem Liebig'schen Apparate zurückstieg und das zugeschmolzene Ende des Rohrs geöffnet worden war, verband ich augenblicklich ein Gasometer mit demselben, und leitete so lange kohlensäurefreie atmosphärische Luft durch den Apparat, bis alle Kohlensäure aufgesogen war.

Die Salpetersäure bestimmte ich als Stickstoff. Zu dem Zweck wurde ein Verbrennungsrohr wie das eben

erwähnte vorgerichtet, nur dafs zunächst an der ausgezogenen Stelle sich etwas kohlensaures Bleioxyd befand. Durch dieses Rohr wurde aus Marmor und Salzsäure erhaltene, durch Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure geleitet, während es von Zeit zu Zeit bis  $100^{\circ}$ , besonders an der Stelle erhitzt wurde, wo das Kupferoxyd sich befand. Das durchströmende Gas wurde mehrfach über Quecksilber aufgefangen und mittelst kaustischen Kalis auf seine Reinheit geprüft. Erst als dieses es vollkommen absorbirte, wurde das Rohr hinten abgeschmolzen, und die bei der Verbrennung erzeugten Gase über Quecksilber aufgefangen. Nachdem die Kohlensäure durch Kalilauge entfernt war, wurde der rückständige Stickstoff über Wasser gemessen. Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlen:

0,9055 Grm. des Salzes gaben 0,3333 Grm. Kohlensäure, 0,091 Grm. Wasser oder 10,05 Proc. Kohlenstoff und 1,12 Proc. Wasserstoff.

0,7852 Grm. desselben Salzes gaben 26 Kubikcentimeter feuchten Stickgases bei  $11^{\circ}$  C. und 0,7529 Meter Druck. Diefs entspricht 24,43 Kubikcentimeter bei  $0^{\circ}$  C. und 0,760 Meter Druck, woraus wiederum 0,03097 Grm. oder 3,94 Proc. Stickstoff sich ergeben.

Bei dieser Analyse waren die durch Glühen mit Kupferoxyd bedeckten Kupferdrebspäne noch nicht in Wasserstoff geglüht worden, weshalb eine Blase atmosphärischer Luft, die zu dem erhaltenen Stickstoff hinzugelassen wurde, durch Bildung von salpetriger Säure noch eine schwach gelbe Färbung hervorbrachte.

0,6192 Grm. des Salzes gaben 0,498 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Diefs entspricht 0,3663 Grm. Bleioxyd oder 59,16 Proc.

1,080 Grm. eines von Neuem dargestellten Salzes gaben 0,3951 Grm. Kohlensäure und 0,1044 Grm. Wasser, oder 9,99 Proc. Kohlenstoff und 1,07 Proc. Wasserstoff.

1,081 Grm. desselben Salzes gaben 0,3957 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser, oder 9,99 Proc. Kohlenstoff und 1,07 Proc. Wasserstoff.

0,7347 Grm. gaben 22,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 10°,4 C. und 0,7508 Meter Druck. Diefs entspricht 21,16 Kubikcentimeter Stickstoff bei 0° C. und 0,760 Meter Druck, d. h. 0,02683 Grm. Stickstoff oder 3,65 Procent.

Aus 0,7583 Grm. desselben Salzes erhielt ich 23,5 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 11° C. und 0,7515 Meter Druck, d. h. 22,04 Kubikcentimeter bei 0° C. und 0,760 Meter Druck, was entspricht 0,0279 Grm. oder 3,68 Proc. Stickstoff.

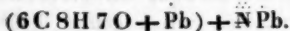
Das in beiden Fällen erhaltene Gas wurde durch hinzugelassene atmosphärische Luft durchaus nicht gefärbt.

0,524 Grm. dieses Salzes gaben 0,423 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,3111 Grm. Bleioxyd. Diefs beträgt in Procenten 59,38 Bleioxyd.

Die gefundenen Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	10,05	9,99	9,99	9,66	6 C
Wasserstoff	1,12	1,07	1,07	1,07	8 H
Sauerstoff	25,70	25,91	25,88	25,71	12 O
Stickstoff	3,95	3,65	3,68	3,79	2 N
Bleioxyd	59,18	59,38	59,38	59,77	2 Pb
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist also:



Ein reines zuckersaures Bleioxyd von constanter Zusammensetzung darzustellen, ist mir nicht gelungen, obgleich ich viele Versuche gemacht habe.

Das bei Darstellung des Thaulow'schen Salzes zuerst sich abscheidende harzartig zusammenballende Salz gab folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	13,41	13,37
Wasserstoff	1,51	1,57
Sauerstoff	18,98	18,96
Bleioxyd	66,10	66,10
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Auch ein durch Niederschlagen von salpetersaurem Bleioxyd mit zuckersaurem Kali in der Kälte erhaltenes Salz gab keine, einer einfachen Formel hinreichend entsprechende Zusammensetzung. Am meisten übereinstimmend war die Formel  $6\text{C}8\text{H}7\text{O} + \text{Pb}$ .

Zwei Analysen gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	16,98	17,04	17,37	6 C
Wasserstoff	2,13	2,02	1,92	8 H
Sauerstoff	25,95	26,05	26,97	7 O
Bleioxyd	54,94	54,89	53,74	Pb
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Darauf versuchte ich dadurch ein reines Salz zu erhalten, daß ich eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in eine kochende Lösung von neutralem zuckersauren Kali tröpfelte, so daß dieses letztere noch vorwaltete; allein auch die für dieses Salz gefundene Zahlen entsprechen keiner einfachen stöchiometrischen Zusammensetzung.

	I.	II.
Kohlenstoff	14,89	14,94
Wasserstoff	1,83	1,86
Sauerstoff	23,83	23,75
Bleioxyd	59,45	59,49
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Um es zu reinigen, wurde es durch Kochen mit Wasser und Filtriren der heißen Lösung umkrystallisirt. Es setzten sich unter dem Mikroskop theils nadelförmig, theils kugelförmig erscheinende Krystalle ab, welche letztere

ich bald für strahlige Gruppierungen der nadelförmigen Krystalle erkannte.

Dieses gab in zwei Analysen folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	16,32	16,23
Wasserstoff	1,89	1,92
Sauerstoff	26,61	26,49
Bleioxyd	55,18	55,36
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Am besten stimmt mit diesen Zahlen die Formel  $6C8H7O + Pb$  überein. Doch ist ein Ueberschufs von 1,5 Proc. Bleioxyd zu groß, als dafs man das Salz für rein halten dürfte.

#### 12) Zuckersaures Wismuthoxyd.

Man erhält dieses Salz, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in vielem Wasser mit neutralem zuckersauren Kali niedergeschlagen wird. Es fällt ein weißer flockiger Niederschlag zu Boden, der in kochendem und kaltem Wasser gleich unlöslich ist. Durch Kochen kann er deshalb auch nicht krystallinisch erhalten werden. Wegen seiner Unlöslichkeit läßt er sich vollkommen, allein nur sehr langsam, auswaschen; weil er die Poren des Filtrums verstopft, und dadurch das Durchlaufen der Flüssigkeit hindert. In Säuren ist er löslich, obgleich ziemlich schwer.

Dieses Salz hat mir bei vielen Darstellungen nicht sehr übereinstimmende analytische Resultate gegeben, was wohl in den Schwierigkeiten seinen Grund hat, welchen man überhaupt bei Darstellung von Wismuthoxydsalze begegnet. Indessen ist es besonders auffallend, dafs ich nur einmal ein Salz erhielt, in welchem sich auf sechs Atome Kohlenstoff acht Atome Wasserstoff vorfanden. In den übrigen war stets der Wasserstoffgehalt zu gering.

Ich habe es sieben Mal, mit manchen Abänderungen in der Methode, dargestellt, allein nur ein einziges Mal durch die Analyse einer einfachen Formel entsprechende Zahlen gefunden, und zwar in dem weiter unten unter No. III und IV aufgeführten Salz. Diefs würde folgende Zusammensetzung haben:

$6C8H7O + Bi$ , wenn man die frühere Berzelius'sche Zusammensetzung des Wismuthoxyds als die richtige annimmt, oder  $6C8H7O + 3Bi$  nach der jetzt gebräuchlichen Formel.

Die Berechnung ergibt danach:

Kohlenstoff	10,83
Wasserstoff	1,20
Sauerstoff	16,82
Wismuthoxyd	71,15
	<hr/> 100.

Die gefundene procentische Zusammensetzung der verschiedenen Salze war:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	13,01	13,10	10,89	10,83	12,42
Wasserstoff	1,46	1,35	1,11	1,16	1,18
Sauerstoff	18,02	18,10	17,04	17,05	19,25
Wismuthoxyd	67,51	67,45	70,96	70,96	67,15
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kohlenstoff	12,55	12,53	12,67	11,90	11,99
Wasserstoff	1,21	1,20	1,28	1,11	1,06
Sauerstoff	18,34	18,37	17,81	18,99	18,37
Wismuthoxyd	67,90	67,90	68,24	68,00	68,58
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Obgleich ich weder Kali noch Salpetersäure in den analysirten Salzen auffinden konnte, auch das bei ihrer

Darstellung angewendete salpetersaure Wismuthoxyd rein war, endlich durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelwasserstoff Zuckersäure wieder gewonnen werden konnte, so wage ich doch nicht, auf die angeführten Analysen gestützt, zu behaupten, daß diese Säure in dem Wismuthsalz mehr Wasser verlieren könne, als in denen mit anderen Basen. Ich glaube vielmehr, daß es eine geringe Menge einer Verunreinigung enthielt, die meiner Aufmerksamkeit entgangen ist. Die Abweichungen in der Zusammensetzung der dargestellten Salze, und die Unmöglichkeit, für sie, das eine unter No. III und IV verzeichnete ausgenommen, eine einfache Formel zu finden, machen diese Ansicht höchst wahrscheinlich. Späteren Untersuchungen bleibt es daher überlassen, ihre Zusammensetzung mit der der übrigen zuckersauren Salze in Einklang zu bringen.

### 13) Zuckersaures Kupferoxyd.

Wenn man Kupferoxydhydrat mit Zuckersäure im Ueberschuß kalt behandelt, so erhält man eine grüne Auflösung. Vermeidet man aber einen Ueberschuß der Säure, so fällt in der grünen Auflösung ein grüner Niederschlag zu Boden, welcher durch Kochen nicht schwarz wird, also nicht etwa aus Kupferoxydhydrat besteht. Will man den Niederschlag ausstüßen, so löst er sich nach und nach in dem Waschwasser auf. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen im Wasserbade das Salz nur schwer wieder aus, bis es zuletzt zu einer grünen, durchaus amorphen Masse eintrocknet.

Auch durch doppelte Zersetzung des sauren oder neutralen zuckersauren Kalis mit schwefelsaurem Kupferoxyd läßt sich das Kupferoxydsalz nicht darstellen, denn man erhält durch Vermischen ihrer Auflösungen keinen Niederschlag, weder in der Kälte, noch beim Kochen.

Wenn man saures zuckersaures Kali mit einem Ueberschuß von Kupferoxydhydrat in der Kälte oder in der

Hitze behandelt, so erhält man, wie im vorigen Falle, eine grüne Auflösung und einen grünen Niederschlag, der sich beim Auswaschen nach und nach auflöst. Beim Abdampfen im Wasserbade wird die Flüssigkeit zuerst fast gallertartig, und endlich bleibt eine amorphe Masse zurück. Es gelang mir durchaus nicht ein krystallisirtes Doppelsalz zu erhalten, von welchem Hefs spricht. Leider führt er nur gelegentlich an, daß ein solches Salz existire, läßt aber ungesagt, wie er es erhalten habe. Ich will deshalb nicht behaupten, seine Angabe widerlegt zu haben, sondern ich begnüge mich, meiner vergeblichen Versuche, ein solches Salz darzustellen, Erwähnung zu thun.

#### 14) Zuckersaures Silberoxyd.

Die Existenz dieses Salzes, oder besser, die Möglichkeit, es in genügender Reinheit zu erhalten, scheint von allen denen, welche früher diesen Gegenstand bearbeiteten, geläugnet zu werden. Dennoch glaubte ich, Versuche deswegen anstellen zu müssen, weil ich gerade durch dieses Salz die Streitfrage über die Constitution der Zuckersäure zu erledigen hoffte. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir in der That endlich gelungen, es von vollkommen weißer Farbe und im krystallinischen Zustande darzustellen.

Wenn man eine Auflösung von Zuckersäure zu salpetersaurem Silberoxyd setzt, so erhält man, gegen Guérin Varry's Behauptung, weder in der Kälte noch im Kochen, selbst in concentrirten Lösungen, eine Fällung. Wenn man aber, statt der Säure selbst, saures zuckersaures Kali anwendet, so entsteht sogleich ein Niederschlag. Nimmt man neutrales zuckersaures Kali, so erfolgt auch bei gehöriger Concentration der Flüssigkeiten sogleich ein weißer flockiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen ganz auflöst. In Ammoniak ist er sehr leicht löslich, wird aber in dieser Auflösung bald zersetzt, in-

dem sich metallisches Silber abscheidet. Durch Kochen geschieht dies sogleich, und das Silber legt sich dann als Metallspiegel an die Wände des Glases an. Kocht man den aus neutralen Auflösungen frisch gefällten flockigen Niederschlag, so bildet sich aus ihm ein krystallinisches schwer lösliches Pulver, das leicht ausgewaschen werden kann, aber leicht schwarz wird. Doch erhielt ich einmal ein Salz, das weiß blieb, ungeachtet es nicht all zu vorsichtig vor dem Lichte geschützt wurde. Nach einigen Bemühungen gelang es mir endlich, das Mittel aufzufinden, durch welches eine Schwärzung ganz vermieden werden kann. Sorgt man nämlich dafür, daß stets ein Ueberschuß von zuckersaurem Kali in der Flüssigkeit enthalten ist, so erhält man immer ein weißes Salz, es müßte denn seyn, daß das zuckersaure Kali selbst schon unrein wäre. Am besten thut man also, durch Zutropfen von nur geringen Mengen der salpetersauren Silberoxyd-Auflösung zu der des zuckersauren Salzes immer nur kleine Antheile zu fällen.

Das so erhaltene krystallinische Pulver bildet, unterm Mikroskop betrachtet, ähnliche concentrische Krystallanhäufungen, wie das Bleioxydsalz, dessen ich oben Erwähnung that. Wenn es beim Erkalten der Auflösung herauskrystallisirt, so besteht es meistens aus dünnen Blättchen, die von zwei parallelen geraden und zwei gebogenen Linien von verschiedener Krümmung umschlossen zu seyn scheinen.

Da dieses Salz, wenn es längere Zeit im Wasserbade erhitzt wird, sich allmählig grau färbt, so mußte ich es, um es zu den Analysen von Feuchtigkeit zu befreien, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknen.

0,500 Grm. gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoff verbrannt, 0,3062 Grm. Kohlensäure und 0,0862 Grm. Wasser. 0,2525 Grm. Silber blieben im Glasschiffchen zurück. Dies entspricht 16,72 Kohlenstoff, 1,92 Wasserstoff und 54,24 Silberoxyd.

Aus 0,4793 Grm. desselben Salzes erhielt ich 0,2929 Grm. Kohlensäure, 0,082 Grm. Wasser und 0,2421 Grm. Silber, das heist, 16,69 Proc. Kohlenstoff, 1,90 Proc. Wasserstoff und 54,25 Proc. Silberoxyd.

Zur Bestätigung dieser Analysen stellte ich das Salz nochmals mit der größten Sorgfalt dar.

0,691 Grm. desselben gaben 0,4286 Grm. Kohlensäure, 0,1234 Grm. Wasser und 0,351 Grm. Silber. Diefes entspricht 16,94 Proc. Kohlenstoff, 1,98 Proc. Wasserstoff und 54,54 Proc. Silberoxyd.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	16,72	16,69	16,94	16,99	6C
Wasserstoff	1,92	1,90	1,98	1,88	8H
Sauerstoff	27,12	27,16	26,54	26,40	7O
Silberoxyd	54,24	54,25	54,54	54,73	Ag

Da ich wünschte, keinen Zweifel über die Zusammensetzung der hypothetischen wasserfreien Zuckersäure übrig zu lassen, so versuchte ich, einen Zuckersäure-Aether darzustellen, was mir aber nicht gelungen ist. Bei der Destillation von Zuckersäure mit Schwefelsäure und Alkohol fand ich weder im Destillat noch im Rückstande in der Retorte eine solche Aetherart, noch bildete sie sich durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf eine Auflösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol.

Wenn man die Formeln zusammenstellt, welche für die hinreichend untersuchten zuckersauren Salze nachgewiesen sind, so findet man meistens den Kohlenstoff zum Wasserstoff im Verhältniß von 6 Atomen zu 8 Atomen. Nirgends ist der Wasserstoffgehalt geringer, selbst nicht beim Silbersalz, wohl aber findet sich bei einigen Krystallwasser, welches bei 100° C. nicht ausgetrieben werden kann, wie bei dem Magnesia-, Kalk- und Zinksalz.

Da aber die Zuckersäure mit Kali und Ammoniak

krystallisirbare saure Salze bildet, so kann die Frage entstehen, ob man ihr Atom nicht verdoppeln, und sie somit für eine zweibasische Säure erklären müsse, oder ob jene Salze als Verbindungen von neutralem Alkalisalz mit Zuckersäurehydrat betrachtet werden müssen.

Für erstere Annahme spricht eigentlich nichts, denn alles was man dafür anführen könnte, widerstreitet durchaus nicht der letzteren, wie die Zusammensetzung der erwähnten sauren Salze und desjenigen Zinksalzes, welches durch Kochen von Zuckersäure mit metallischem Zink erhalten wird. Denn jene können sowohl durch die Formel  $(12C\ 16H\ 14O + R + H)$ , als durch  $(6C\ 8H\ 7O + K) + (6C\ 8H\ 7O + H)$ , dieses sowohl durch  $(12C\ 16H\ 14O + 2Zn + H)$ , als durch  $2(6C\ 8H\ 7O + Zn + H)$  ausgedrückt werden.

Eben so wenig können gegen dieselbe Facta angeführt werden, die so entscheidend wären, daß ihre Unrichtigkeit dadurch erwiesen würde.

Vielleicht möchte es zwar scheinen, als wäre ihr die für das Zink-, Kalk- und Magnesiasalz gefundene Zusammensetzung nicht günstig, weil diese Salze mehr Wasser enthalten, als der Zusammensetzung der Zuckersäure in ihren Verbindungen mit Basen entsprechen würde. Allein theils zeigt Thaulow's Analyse des Zinksalzes, daß das überschüssige Wasser aus demselben ausgetrieben werden kann, und also Krystallwasser, und nicht basisches Wasser ist, theils haben meine Versuche mit der zuckersauren Magnesia dasselbe Resultat gegeben.

Ich erhitzte nämlich etwas davon so lange bei  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  C., bis es nichts mehr an Gewicht abnahm, wozu fast ein ganzer Tag nöthig war. Dadurch schien das Salz kaum verändert zu werden, es nahm nur einen schwachen Stich in's Gelbe an.

0,563 Grm. des so getrockneten Salzes ließen, im Platintiegel so lange geglüht, bis alle Kohle verbrannt

war, 0,1004 Grm. eines vollkommen weissen Rückstandes von Magnesia. Diefs entspricht 17,83 Proc.

0,601 Grm. desselben eben so getrockneten Salzes hinterliessen beim Verbrennen 0,106 Grm. Magnesia, das heisst, 17,64 Proc.

Berechnet man die Quantität Magnesia, welche ein Salz enthalten müßte, dessen Formel  $6C_8H_7O + Mg$  wäre, so findet man 17,71 Proc. Diefs stimmt mit den gefundenen Zahlen so gut überein, dafs kein Zweifel übrig bleibt, ob die angeführte Formel für das untersuchte Salz die richtige sey. Dennoch habe ich es noch anderweit bestätigt, und zwar dadurch, dafs ich aus dem bei  $150^\circ$  bis  $160^\circ$  getrockneten Salze das saure zuckersaure Kali wieder darzustellen vermochte.

Ich schüttelte deswegen das Salz zuerst mit wenigem Wasser an. Hiebei entwickelte sich eine sehr bedeutende Quantität Wärme, indem zugleich das Salz zu einer zusammenhängenden Salzkruste gestand, wofür der Grund ohne Zweifel darin zu suchen ist, dafs das wasserhaltige Salz sich wieder bildete. Durch Zusatz von Kali löste es sich auf, Magnesiahydrat wurde nicht abgeschieden. Als nun Essigsäure hinzugefügt wurde, schied sich das saure zuckersaure Kali nicht aus, wodurch ich zuerst auf die Vermuthung geführt wurde, es möchte die Säure beim Trocknen wirklich verändert worden seyn. Allein da ich bei meinen Versuchen, die Zuckersäure auf eine vortheilhaftere Weise darzustellen, als es früher geschehen war, gefunden hatte, dafs selbst ein nicht sehr beträchtlicher Gehalt an Kalkerde die Abscheidung des sauren Kalisalzes mittelst Essigsäure hindert, so lag die Vermuthung nahe, dafs die Magnesia eine ähnliche Wirkung äufsern möchte. Deshalb band ich die Säure an Bleioxyd, zersetzte das erhaltene Salz mit Schwefelwasserstoff, und fügte zu der so erhaltenen Säure auf die gewöhnliche Weise Kali und Essigsäure hinzu. Nach kurzer Zeit schied sich das saure zuckersaure Kali ab.

Da diese Thatsachen den angeführten Einwand gegen die Annahme der Formel  $12\text{C } 16\text{H } 14\text{O} + 2\text{R}$  für die zuckersauren Salze unstatthaft machen, und die Zusammensetzung derselben demnach sowohl durch diese Formel, wie durch  $6\text{C } 8\text{H } 7\text{O} + \text{R}$  ausgedrückt werden kann, so vermag ich die oben aufgestellte Frage leider noch nicht zu erledigen. Für jetzt entscheide ich mich jedoch für letztere Formel, als die einfachere. Für sie spricht auch die Zusammensetzung des Doppelsalzes von zuckersaurem und salpetersaurem Bleioxyd. Denn sie wäre danach  $(6\text{C } 8\text{H } 7\text{O} + \text{Pb}) + \text{N Pb}$ , während nach der andern Ansicht dafür folgende Formel aufgestellt werden müßte  $(12\text{C } 16\text{H } 14\text{O} + 2\text{Pb}) + 2\text{N Pb}$ . Endlich berechtigen mich dazu meine vergeblichen Versuche, Salze der Zuckersäure mit zwei starken Basen darzustellen.

Nimmt man also für die Zusammensetzung der hypothetischen wasserfreien Zuckersäure die Formel  $6\text{C } 8\text{H } 7\text{O}$  an, so ist ihr Atomgewicht 1200,64, denn danach würde die Berechnung folgende Zahlen ergeben:

6C	= 37,54	Proc.	= 450,72
8H	= 4,16	-	= 49,92
7O	= 58,30	-	= 700,00
	<u>100</u>		<u>1200,64.</u>

VIII. *Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure; von Dr. C. Voelckel,*

(Dritte Abhandlung; Schluss von S. 186.)

II. Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums in höherer Temperatur.

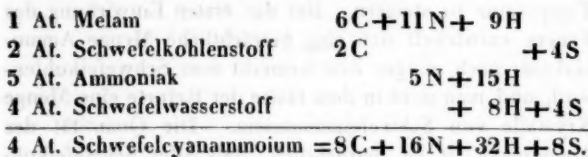
Die Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums wurden bereits von Liebig in einer gröfseren Abhandlung (*Annalen der Pharmacie*, Bd. X S. 1) <sup>1)</sup> beschrieben. Diese Abhandlung galt bis jetzt als ein Muster von einer chemischen Untersuchung; Niemand zweifelte an der Richtigkeit der erhaltenen Resultate, während sie doch eine grofse Berichtigung erleiden, wie wir diels in dem Folgenden sehen werden.

Liebig giebt über das Verhalten des Schwefelcyanammoniums Folgendes an, was ich so viel als möglich mit seinen eigenen Worten wiedergebe: »Das Schwefelcyanammonium, oder statt desselben ein Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium mit 2 Th. Salmiak, zersetzt sich bei einer Temperatur, die den Siedpunkt des Wassers um einige Grade übersteigt, und diese Zersetzung ist um so vollständiger, je weniger man sich beeilt die Temperatur zu steigern. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickelt sich eine beträchtliche Menge Ammoniakgas; nach einiger Zeit bemerkt man Schwefelkohlenstoff, und man sieht in dem Halse der Retorte eine Menge Krystalle von Schwefelammonium. Die Quantität des Ammoniaks ist so beträchtlich, dafs aller Schwefelkohlenstoff als Gas diesem beigemengt bleibt und sich nicht verdichtet; wenn man aber die Ausgangsröhre des Kühlapparats, den man mit der Retorte verbunden hat, in

1) Auch diese *Annalen*, Bd. XXXIV S. 570.

Wasser leitet, so sieht man mit jeder Gasblase Ammoniak, die sich verdichtet, einen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu Boden fallen; die Menge desselben beträgt beinahe den vierten Theil vom Gewicht des angewandten Schwefelcyankaliums. Während des ganzen Verlaufs der Destillation entwickelt sich kein beständiges Gas, das Schwefelcyanammonium zerlegt sich gänzlich in Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und einen neuen Körper, welcher, mit Chlorkalium und überschüssigem Salmiak gemengt, in der Retorte zurückbleibt. Der Rückstand ist weißgrau; durch anhaltendes Waschen wird er von den beigemengten Salzen vollkommen befreit. In diesem Zustand ist er in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich; er enthält keinen Schwefel unter seinen Bestandtheilen, aber häufig ist ihm Schwefel mechanisch beigemengt, wenn das zu seiner Darstellung angewandte Schwefelcyankalium zu stark geschmolzen worden war, in welchem Falle sich etwas Schwefelleber bildet. Dieser Schwefel läßt sich aber als gelbes schwereres Pulver durch bloßes Schlemmen scheiden.»

Diesen Körper nennt Liebig Melam; derselbe besitzt, nach ihm, folgende Zusammensetzung:  $C_6 N_{11} H_9$ ; er ist, nach ihm, auf die Art entstanden, daß sich 4 At. Schwefelcyanammonium zerlegten in 1 At. Melam, 2 At. Schwefelkohlenstoff, 4 At. Schwefelwasserstoff und 5 At. Ammoniak, nach folgendem Schema:



Es reicht nun schon hin, dieses von Liebig aufgestellte Schema mit seinen eigenen Beobachtungen zu vergleichen, um sich sogleich zu überzeugen, daß beide in directem Widerspruche mit einander stehen, denn:

Liebig giebt zuerst an, es entweiche eine bedeutende Menge Ammoniak; in dem Schema finden wir nun, daß von 4 At. Schwefelcyanammonium, welche 8 At. Ammoniak enthalten, 5 At. frei werden sollen; doch dieses ist bloßer Schein, indem von den 5 At. Ammoniak noch 4 At. abgezogen werden müssen, welche mit den 4 At. Schwefelwasserstoff zu 2 At. Schwefelammonium sich vereinigen, so daß also nur ein einziges Atom Ammoniak von den 8 At., die in dem Schwefelcyanammonium enthalten sind, frei wird; dieses ist aber doch keine so bedeutende Menge. Es scheint, daß Liebig diesen Widerspruch wohl eingesehen habe, denn um denselben zu verdecken, hat er die Atome des Schwefelammoniums getrennt geschrieben, so daß dadurch 5 At. Ammoniak zum Vorschein kommen.

Liebig bediente sich zu seinen Versuchen nicht des Schwefelcyanammoniums, sondern statt dessen eines Gemenges von Schwefelcyankalium und Salmiak, und setzte dasselbe in einer Retorte dem freien Feuer aus. Wenn man nun die leichte Zersetzbarkeit der Schwefelblausäure, sowohl für sich als auch in ihren Verbindungen bedenkt, so ist leicht einzusehen, daß auf diese Weise, da im Innern der Masse der Retorte, indem zwei der Ingredienzien (Salmiak und gebildetes Chlorkalium) nicht flüchtig sind, die Temperatur gewiß viel niedriger ist, als in den äußeren Theilen, welche die Wärme unmittelbar empfangen, eine große Mannigfaltigkeit der Zersetzungsproducte stattfinden müsse, was auch wirklich der Fall ist.

Zu meinen Versuchen habe ich mich daher nur des Schwefelcyanammoniums bedient, und dasselbe in einem Oelbade erhitzt, dessen Temperatur an einem Thermometer abgelesen werden konnte.

Man erhält das Schwefelcyanammonium beinahe eben so leicht, wie das Schwefelcyankalium, indem man nur die rohe Lösung des Schwefelcyankaliums, welche man durch Auskochen der geschmolzenen Masse von Blutlau-

gensalz und Schwefel erhält, nach dem Abscheiden des Eisens durch kohlenaures Kali, mit Salmiak vermischt, die Flüssigkeit abdampft und die rückständige Masse mit Weingeist auszieht. Nach dem Abdestilliren des Weingeists erhält man dasselbe, zwar nicht vollkommen rein, sondern geringe Mengen von Salmiak und Chlorkalium enthaltend, welche jedoch für die folgende Untersuchung nichts schaden.

Liebig giebt über das Verhalten des Schwefelcyanammoniums, wie dies bereits im Eingange erwähnt wurde, an, dasselbe zersetze sich schon bei einer Temperatur, die einige Grade über dem Siedpunkte des Wassers liege, und die Zersetzung sey um so vollständiger, je weniger man sich beeile die Temperatur zu steigern. Diese Angaben sind vollkommen unrichtig. Wenn man Schwefelcyanammonium in einem Oelbade erhitzt, so fängt es erst bei einer Temperatur von  $170^{\circ}$  C. an zu schmelzen, ohne im Geringsten bei dieser Temperatur eine Veränderung zu erleiden. Wenn man die Temperatur noch steigert, so bemerkt man den Anfang der Zersetzung bei  $205^{\circ}$  C. Es geräth bei dieser Temperatur in ein schwaches Kochen; es entweicht zuerst Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, so wie einige andere Körper, auf die ich weiter unten wieder zurückkomme. Die Zersetzung ist aber bei dieser Temperatur nur gering, nach einiger Zeit, während der man das Schwefelcyanammonium beständig auf dieser Temperatur erhält, hört sie beinahe ganz auf. Erhöht man die Temperatur um einige Grade, so beginnt die Zersetzung wieder von Neuem, nimmt aber auch nach einiger Zeit wieder ab. Wenn man nun die Temperatur nach und nach bis auf  $250^{\circ}$  C. steigert, so ist die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums doch nur unvollständig. Das Schwefelcyanammonium bleibt beständig flüssig, nimmt aber nach und nach eine dunkle Farbe an.

Um die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums einigermaßen vollständig zu machen, muß man dasselbe

längere Zeit einer Temperatur von  $260^{\circ}$  bis  $270^{\circ}$  C. aussetzen. Wenn die Gasentwicklung, welche längere Zeit sehr heftig und stürmisch von Statten ging, nach und nach abnimmt, unterbricht man die Operation. Es treten nun hiebei folgende flüchtige Zersetzungsproducte auf: Zuerst beim Beginn der Operation Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, Schwefel, mehrfach Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium und Cyanammonium; zugleich entsteht eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium, die sich im Halse der Retorte als gelbe federartige Krystalle ansetzen; ein Theil derselben wird bis in das Wasser, worin die Gasleitungsröhre mündet, fortgerissen. Die anfangs gelbe Farbe des Wassers geht nun, in Berührung mit der Luft, nach und nach in eine schöne rothe über. Nach den Beobachtungen von Zeise ist dieß der Fall mit dem Ammoniumsulfocarbonat, wenn es mit Luft und Wasser in Berührung kommt; auch verhalten sich die Krystalle ganz wie es Zeise angiebt, so daß kein Zweifel obwaltet über ihre Identität.

Nach Liebig's Angaben erhält man als flüchtige Producte bei der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums nur: Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und einfach Schwefelammonium.

Die Erklärung über die Bildung dieser verschiedenen flüchtigen Producte kann erst später nach Betrachtung der nicht flüchtigen gegeben werden.

Die in der Retorte zurückgebliebene, in der Wärme flüssige, beim Erkalten feste Masse besteht zum großen Theil aus unzersetztem Schwefelcyanammonium, so wie aus einigen neuen, in Wasser mehr oder weniger leicht auflöslichen Körpern. Um diese zu erhalten, übergießt man die Masse mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser. Das unzersetzte Schwefelcyanammonium löst sich darin nebst einem andern Körper mit gelblicher Farbe unter Zurücklassung einer schmutziggrauen Substanz auf.

Man wäscht die letztere auf einem Filter einigemal mit kaltem Wasser aus, und fügt das Auswaschwasser zur ersten Lösung. Man behandelt darauf die schmutzegraue Substanz mit einem größeren Volumen kochenden Wassers, sie löst sich darin auf, mit Zurücklassung einer geringen Menge eines braunen unlöslichen Körpers und etwas Schwefels. Die wässerige Lösung ist gelblich gefärbt, reagirt schwach sauer und setzt beim Erkalten einen gelben Körper ab; wir wollen diesen einstweilen mit *a* bezeichnen. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, sie reagirt noch sauer, und wurde nun bis zur Hälfte abgedampft; beim Erkalten schied sich ein weißer pulverförmiger Körper ab, welcher abfiltrirt, etwas ausgewaschen, und, um die Mutterlauge so viel wie möglich zu entfernen, stark zwischen Filtrirpapier geprefst wurde; wir wollen ihn mit *b* bezeichnen. Beim weiteren Abdampfen, bis auf den vierten Theil der ursprünglichen Flüssigkeit, scheidet sich zuerst noch eine geringe Menge von dem Körper *b* ab, darauf ein anderer pulverförmiger Körper, den wir mit *c* bezeichnen. In der Mutterlauge bleibt eine geringe Menge Schwefelcyanammonium, eine kleine Menge des Körpers *c*, so wie eines krystallinischen Körpers *d*, der aber in größerer Menge in der ersten Flüssigkeit, welche die größte Menge des unzersetzten Schwefelcyanammoniums enthält, sich findet. Man erhält ihn daraus, wenn man dieselbe auf ein kleines Volumen abdampft; beim Erkalten scheidet er sich als ein weißes krystallinisches Pulver ab; dasselbe wurde abfiltrirt, etwas ausgewaschen und stark geprefst.

Was den Körper *a* betrifft, so ist dieser ein Gemenge eines gelben und weißen Körpers, die beide in Wasser schwerlöslich sind; der gelbe Körper ist aber etwas leichter löslich als der weiße. Behandelt man daher den Körper *a* mit kleineren Mengen kochenden Wassers, so löst sich zuerst der gelbe Körper mit Zurück-

lassung des weissen auf. Es läßt sich jedoch auf diese Art der gelbe Körper nicht in reinem Zustand erhalten, doch wurde davon, um wenigstens zu sehen, woraus dieser Körper entstanden sey, eine Analyse gemacht.

0,247 Grm. gaben 0,260 Grm. Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser.

0,252 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, lieferten 0,082 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 4,68 Proc. Schwefel.

In 100 Theilen giebt diefs:

Kohlenstoff	= 28,77
Stickstoff	= 62,74
Wasserstoff	= 3,81
Schwefel	= 4,68
	<hr/>
	100,00.

Aus der Vergleichung des Gehaltes an Kohlenstoff mit dem des Stickstoffs und Schwefels ergiebt sich, daß der Körper ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist; ferner geht aus der Vergleichung des Gehaltes an Stickstoff mit dem des Wasserstoffs hervor, daß bei seiner Bildung ein Theil des Schwefels mit einem Theil Wasserstoff als Schwefelwasserstoff entwich. Der gelbe Körper *a* wird nur in kleiner Menge erhalten, und doch ist die Kenntniss seiner Entstehung für die Erklärung der Bildung einiger anderen Körper wichtig, wie wir diefs später sehen werden.

Der weisse Körper *a* ist wie der gelbe vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen liefert er wie jener die allgemeinen Zersetzungsproducte, Schwefelkohlenstoff etc.

0,2985 Grm. gaben 0,305 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

0,416 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, lieferten 0,114 Grm. schwefelsauren Baryt = 3,78 Proc. Schwefel.

In 100 Theilen giebt dies:

Kohlenstoff	= 27,93
Stickstoff	= 63,80
Wasserstoff	= 4,49
Schwefel	= 3,78
	<hr/>
	100,00.

Sucht man auf diese Zahlen eine Formel zu berechnen, so erhält man folgende:  $C_{41} N_{80} H_{80} S_2$ . Aus dieser Formel folgt, daß der Körper ein Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure ist, daraus entstanden, daß der größte Theil des Schwefels mit einem Theil Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß dieser Körper seines hohen Atomgewichts wegen ein einfacher sey, vielmehr glaube ich, daß er ein Gemenge von dem Endglied  $C_4 N_8 H_8$ , und einer andern Schwefelverbindung ist, welche bei steigender Temperatur ebenfalls in das Endglied  $C_4 N_8 H_8$  übergeht; denn wenn wir von der Formel  $C_{41} N_{80} H_{80} S_2$  1 At. Schwefelkohlenstoff abziehen, so erhalten wir noch  $C_{40} N_{80} H_{80} = 10(C_4 N_8 H_8)$ .

Der Körper *b* wurde nach dem Auswaschen und wiederholtem Pressen in einer kleinen Menge kochenden Alkohols aufgelöst, um ihn von geringen Mengen der Körper *a* zu trennen; beim Erkalten und weiteren Verdampfen der Lösung erhält man den Körper *b* als ein weißes nicht krystallinisches Pulver; derselbe ist eine neue Schwefelverbindung; ich habe ihm wegen seiner weißen Farbe den Namen *Alphensäulfid* gegeben, abgeleitet aus dem griechischen *ἄλφος*, weiß.

Das Alphensäulfid ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich dagegen in kochendem Wasser und Alkohol; beim Erhitzen schmilzt es, zersetzt sich aber unmittelbar darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelammonium, Ammoniak in einen graugelben Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Die wässrige Lösung rea-

girt schwach sauer, sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünlichweissen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit schwefelsaurem Zinkoxyd nach einiger Zeit einen weissen flockigen Niederschlag, der sich aber wieder in verdünnten Säuren auflöst; Bleisalze dagegen werden nicht gefällt.

I. 0,331 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,302 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser.

II. 0,441 Grm. gaben 0,401 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser.

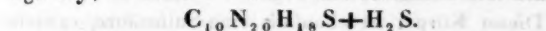
III. 0,341 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, lieferten 0,331 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,39 Proc. Schwefel.

Dies entspricht: ]

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
10 At. Kohlenstoff	751,20	24,80	24,94	24,86	
20 At. Stickstoff	1750,00	57,79			
20 At. Wasserstoff	125,00	4,13	4,41	4,35	
2 At. Schwefel	402,31	13,28			13,39

Atomengewicht 3028,51 100,00.

Das Atomengewicht des Alphänsulfids konnte bis jetzt nicht bestimmt werden, indem man mit Bleisalzen keinen Niederschlag erhält, und der Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd eine Doppelverbindung eines Silbersafzes dieses Körpers mit salpetersaurem Silberoxyd ist, welche sich nicht gut zur Bestimmung des Atomengewichts eignet. Doch ist es sehr wahrscheinlich, daß die angenommene Formel, welche die einfachste ist, die man auf die Zahlenresultate berechnen kann, die richtige sey; in diesem Falle ist die rationelle Formel



Der Körper c wurde durch mehrmaliges Auflösen und Abscheiden, indem man das zuerst Abgeschiedene nicht benutzte, so viel als möglich von dem Alphänsulfid

getrennt; er zeigt in seinem Verhalten die größte Aehnlichkeit mit dem Alphänsulfid; wir wollen ihn deswegen *Phalänsulfid* nennen.

I. 0,239 Grm. gaben 0,222 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

II. 0,305 Grm. gaben 0,283 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser.

III. 0,321 Grm. gaben 0,267 Grm. schwefelsauren Baryt = 11,47 Proc. Schwefel.

Dieses entspricht:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
12 At. Kohlenstoff	901,44	25,36	25,40	25,37	
24 At. Stickstoff	2100,00	59,11			
24 At. Wasserstoff	150,00	4,21	4,40	4,33	
2 At. Schwefel	402,31	11,32			11,47
Atomengewicht	= 3553,75		100,00.		

Das Atomengewicht des Phalänsulfids konnte bis jetzt auch nicht bestimmt werden; doch ist die rationelle Formel, da es ebenfalls eine Sulfosäure ist:  $C_{12}N_{24}H_{22}S + H_2S$ .

Der Körper *d* wurde nach dem Abwaschen mit Wasser und starkem Pressen in Alkohol aufgelöst; diese alkoholische Lösung ist etwas gefärbt; beim Erkalten derselben scheidet sich zuerst eine kleine Menge gelblicher kleiner Krystalle aus. Bei fernerem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man den Körper *d* als ein krystallinisches Pulver; man nimmt nur die ersten Portionen, indem die letzteren unrein sind, wäscht dieselben mit Alkohol ab, und preßt sie nochmals stark, um alle fremdartige Mutterlauge zu entfernen.

Dieser Körper ist ebenfalls eine Sulfosäure, er steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung in einem einfachen Verhältniß zu den vorigen; wir wollen ihn deshalb *Phelänsulfid* nennen.

Das Phelënsulfid liefert beim Erhitzen die nämlichen Producte, wie die beiden früheren, mit denen es die größte Aehnlichkeit zeigt; die wässrige Lösung desselben reagirt ebenfalls sauer, verhält sich gegen Metallsalze wie die der früheren, nur fällt sie die Zinksalze nicht.

Es gaben:

- I. 0,277 Grm. bei 100° C. getrocknet, 0,262 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.
- II. 0,361 Grm. bei 100° C. getrocknet, 0,340 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.
- III. 0,307 Grm. bei 100° C. getrocknet, 0,226 Grm. schwefelsauren Baryt = 10,15 Proc. Schwefel.

Dies entspricht:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
14 At. Kohlenstoff	1051,68	25,78	25,85	25,75	
28 At. Stickstoff	2450,00	60,09			
28 At. Wasserstoff	175,00	4,29	4,45	4,58	
2 At. Schwefel	402,31	9,84			10,15
Atomengewicht	= 4078,99		100,00.		

Die rationelle Formel dieses Körpers ist ähnlich der der früheren:  $C_{14}N_{28}H_{26}S + H_2S$ .

Wir haben nun hier drei Körper kennen gelernt, die in ihrer Zusammensetzung eine große Aehnlichkeit besitzen, nämlich:  $C_{10}N_{20}H_{20}S_2$ ,  $C_{12}N_{24}H_{24}S_2$ ,  $C_{14}N_{28}H_{28}S_2$ ; wir werden später unter den Zersetzungsproducten bei 300° C. das Endglied dieser Reihe, nämlich das Argënsulfid  $= C_{16}N_{32}H_{32}S_2$  kennen lernen. Diese vier Körper haben ein gemeinschaftliches constantes Glied, nämlich 2 At. Schwefel; ferner ist das Verhältniß der Atome von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff in allen  $= 1 : 2 : 2$ . Nur die absolute Anzahl ist bei den einzelnen Körpern verschieden, aber auch diese steht wieder in einem einfachen Verhältniß, nämlich

wie 5 : 6 : 7 : 8. Wegen dieser Regelmäßigkeit können wir die Zusammensetzung aller dieser Körper durch eine mathematische Formel ausdrücken, sie ist:  $C_x N_{2x} H_{2x} S_2$ ; die rationelle ist:



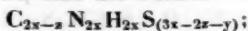
In diesem Ausdruck haben wir nur eine einzige unbekannte Gröfse  $x$ ; diese hat für die vier Körper die Werthe 10, 12, 14, 16.

Die allgemeine Formel dieser vier Körper



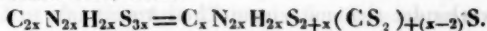
hat mit den Formeln zweier anderen Körperreihen, die aus der Ueberschwefelblausäure entstanden sind, die größte Aehnlichkeit. Die Formeln dieser letzteren heißen, wie diefs Seite 185 angegeben wurde:  $C_x N_{2x} H_{2x} S_{x-y}$  und  $C_{2x-z} N_{2x} H_{2x} S_{(3x-2z-y)}$ . Die Formel  $C_x N_{2x} H_{2x} S_{x-y}$  geht nun in die Formel  $C_x N_{2x} H_{2x} S_2$  über, sobald die Gröfse  $x-y$ , welche in jener Körpergruppe größer als 2 ist, durch beständiges Zunehmen von  $y$  gleich der constanten Zahl 2 wird. Es folgt also hieraus, dafs die Körpergruppe  $C_x N_{2x} H_{2x} S_{x-y}$  durch blofses Abscheiden von Schwefel in die Körpergruppe  $C_x N_{2x} H_{2x} S_2$  übergehen kann.

Betrachten wir nun die Formel



diese geht zunächst, wie diefs bereits früher erörtert wurde, in die Formel  $C_x N_{2x} H_{2x} S_{x-y}$  über, wenn die Gröfse  $z$ , welche kleiner als  $x$  ist, durch beständiges Wachsen  $=x$  wird; die Formel  $C_x N_{2x} H_{2x} S_{x-y}$  geht wieder, wie diefs oben gezeigt wurde, durch Zunehmen der Gröfse  $y$  in die Formel  $C_x N_{2x} H_{2x} S_2$  über. Es folgt also hieraus, dafs auch die Körperreihe  $C_{2x-z} N_{2x} H_{2x} S_{(3x-2z-y)}$  durch Abgabe von Kohlenstoff und Schwefel, als Schwefelkohlenstoff und Schwefel, in die Körperreihe  $C_x N_{2x} H_{2x} S_2$  übergehen kann. Aus diesen Betrachtungen schon wird es sehr wahrscheinlich, dafs die Körpergruppe  $C_x N_{2x} H_{2x} S_2$  ebenfalls aus der Zersetzung der Ueberschwefelblausäure

entstanden ist; auch lassen sich diese Körper weder aus der Zusammensetzung der Schwefelblausäure, noch der des Schwefelcyanammoniums als solches, sondern nur aus der der Ueberschwefelblausäure auf eine leichte Art ableiten. Sie sind daraus entstanden, indem ein Theil des Schwefels mit der Hälfte des Kohlenstoffs der Ueberschwefelblausäure zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte, ein anderer Theil des Schwefels mit dem neuen Körper in Verbindung blieb, während ein dritter Theil frei wurde. Wir können auch hier wieder für diese Ableitung eine mathematische Formel wählen. Die Formel für  $x$  Atome Ueberschwefelblausäure ist  $C_{2x}N_{2x}H_{2x}S_{3x}$ ; wenn nun die Ueberschwefelblausäure durch Zersetzung in höherer Temperatur in die Körpergruppe  $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$  übergeht, so vereinigen sich  $x$  At. Kohlenstoff mit  $2x$  At. Schwefel zu  $x$  At. Schwefelkohlenstoff, und  $(x-2)$  At. Schwefel werden frei; denn:



Für die vier Körper hat  $x$  nach einander die Werthe 10, 12, 14, 16. Für das Alphensäulfid  $C_{10}N_{20}H_{20}S_2$  ist  $x=10$ . Das Alphensäulfid ist daher entstanden, wenn wir in der obigen Formel für  $x$  den Werth 10 substituiren, indem 10 At. Ueberschwefelblausäure sich zerlegten in: 1 At. Alphensäulfid, 10 At. Schwefelkohlenstoff und 8 At. Schwefel.

1 At. Alphensäulfid	= 10 C + 20 N + 20 H + 2 S
10 At. Schwefelkohlenstoff	= 10 C + 20 S
8 At. Schwefel	= 8 S
<hr/>	
10 At. Ueberschwefelblaus.	= 20 C + 20 N + 20 H + 30 S

Bei verschiedenen Darstellungen erhält man die einzelnen Körper in dieser Gruppe in ungleicher Menge, manchmal fehlt sogar das erste Glied (Alphensäulfid). Die Körper gehen nämlich nach und nach in einander über, bloß unter Abscheidung von Schwefel; so z. B. geht das Alphensäulfid in das Phalensäulfid über, indem 12 Atome

des erstern sich in 10 At. des letztern und 4 At. Schwefel zerlegen.

12 At. Alphensäulfid  $= C_{120}N_{240}H_{240}S_{24}$  ist gleich

10 At. Phalensäulfid  $= C_{120}N_{240}H_{240}S_{20} + 4$  At Schwefel.

Auf ähnliche Weise geht wieder das Phalensäulfid über in das Phelensäulfid, und dieses wieder, wie wir später sehen werden, in das Argensäulfid.

Nach der Kenntniß der Zusammensetzung dieser Körper ist es nun leicht eine Erklärung über die Entstehung aller Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von  $260^{\circ}$  bis  $270^{\circ}$  C. zu geben: Das Schwefelcyanammonium zerlegt sich nämlich, wie beinahe alle Ammoniaksalze, in höherer Temperatur zuerst in seine beiden Bestandtheile, Schwefelblausäure und Ammoniak, welches letztere entweicht. Die Schwefelblausäure setzt sich nun, sobald sie frei wird, zum Theil wieder um in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, letztere verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu Cyauammonium. Die Ueberschwefelblausäure erleidet nun zwei verschiedene Zersetzungen; sie zerlegt sich 1) unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Schwefelwasserstoff in den gelben Körper *a*; das Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu Schwefelammonium <sup>1)</sup>, dieses letztere wieder zum Theil mit Schwefel zu mehrfach Schwefelammonium, zum Theil mit Schwefelkohlenstoff zu Ammoniumsulfocarbonat; der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Schwefel entweichen, nur letzterer bleibt zum Theil in Rückstand. 2) Unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Schwefel in die Körpergruppe des Alphensäulfids. Ein anderer Theil der

1) Da nun der gelbe Körper *a* nicht in großer Menge auftritt, so kann sich auch keine große Menge Schwefelammonium bilden, wie dies wirklich der Fall ist, indem die Menge des Schwefelammoniums sehr klein gegen die Menge des freien Ammoniaks ist. Es kann sich nur außerdem noch eine kleine Menge Schwefelammonium unter Zersetzung des Ammoniaks durch den freien Schwefel bilden.

Schwefelblausäure setzt sich unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff in den weissen Körper  $\alpha$  um.

Ein Theil Schwefelcyanammonium verflüchtigt sich unzersetzt; ein gröfserer Theil bleibt unzersetzt im Rückstande.

Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von  $300^{\circ}$  C.

Steigert man die Temperatur, der man das Schwefelcyanammonium aussetzt, nach und nach bis auf  $300^{\circ}$  C., so wird die Zersetzung, wenn die Temperatur anhaltend war, viel vollständiger; die anfangs flüssige Masse wird nach und nach immer consistenter, doch wird selbst bei dieser Temperatur nicht alles Schwefelcyanammonium zersetzt. Es entstehen wieder dieselben flüchtigen Producte ganz auf dieselbe Weise, wie bei  $260^{\circ}$  bis  $270^{\circ}$  C. Die Masse wird beim Erkalten fest; übergiefst man dieselbe mit Wasser, so löst sich das noch unzersetzte Schwefelcyanammonium auf, mit Zurücklassung einer gröfseren Menge eines in Wasser beinahe unlöslichen Körpers. Dieser Körper besitzt eine gelblich-graulichweisse Farbe, und ist, wie man diess schon mit blofsem Auge sieht, ein Gemenge. Man behandelt denselben zuerst mit einer kleineren Menge kochenden Wassers, wäscht denselben etwas aus und dampft sämtliche Flüssigkeiten auf ein kleines Volumen ab. Beim Erkalten scheidet sich ein weifser krystallinischer Körper ab; dieser ist ein Gemenge von dem Phelänsulfid mit einer neuen Schwefelverbindung, dem Argänsulfid. Man filtrirt diesen Körper ab, prefst ihn stark zwischen Filtrirpapier und behandelt ihn mit kochendem Alkohol; das Phelänsulfid, so wie die geringen Mengen von anhängendem Schwelcyanammonium lösen sich darin leicht auf, mit Zurücklassung des Argänsulfids, welches schwer löslich ist; man wäscht dasselbe etwas mit kaltem Alkohol ab, prefst es noch einmal, löst es darauf in kochendem Wasser auf, und läfst

die Lösung langsam verdunsten. Das Argänsulfid scheidet sich dann in kleinen farblosen Krystallen aus.

Das *Argänsulfid* (der Name ist abgeleitet von *ἄργος*, weifs) schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich aber unmittelbar darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelammonium und Ammoniak in einen graugelben Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Die wässrige Lösung desselben reagirt schwach sauer, und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, Kupfer- und Bleisalze werden nicht gefällt.

I. 0,273 Grm. gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

II. 0,301 Grm. gaben 0,286 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

III. 0,266 Grm. lieferten 0,169 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 8,78 Proc. Schwefel.

Diefs entspricht:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
16 At. Kohlenstoff	= 1201,92	26,10	25,84	25,97
32 At. Stickstoff	= 2800,00	60,81		
32 At. Wasserstoff	= 200,00	4,34	4,62	4,53
2 At. Schwefel	= 402,31	8,75		8,78
Atomengewicht	= 4604,23	100,00.		

Diefs ist der vierte Körper, von dem wir bereits oben sprachen, in der Körpergruppe  $C_x N_{2x} H_{2x} S_2$ ; das Atomengewicht konnte, wie das der früheren, bis jetzt noch nicht bestimmt werden.

Das Argänsulfid ist das letzte Glied in dieser Gruppe, indem es bei etwas stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Schwefel in einen anderen Körper übergeht. Der in Wasser beinahe unlösliche gelblich-graulichweifse Körper ist, wie diels bereits oben angegeben wurde, ein Gemenge. Er besteht zum grössten Theil aus einem schwefelfreien Körper von folgender Zusammensetzung:  $C_4 N_8 H_8$ , den

den ich einstweilen *Poliën* nennen will, und der, wie dieß bereits bei den Zersetzungsproducten der Ueberschwefelblausäure angegeben wurde, das Endglied der Körperreihe ist, die aus der Zersetzung der Schwefelblausäure unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff entstanden sind.

Um das *Poliën* im reinen Zustande aus dem rohen Körper zu erhalten, behandelt man denselben zuerst mehreremal mit einer großen Menge kochenden Wassers. Die wässrigen Flüssigkeiten sind farblos; die erste scheidet beim Erkalten einen weißen voluminösen Körper ab, der schwer zu filtriren ist, nach dem Trocknen dem Gewichte nach aber nur sehr wenig beträgt. Dieser Körper ist weiß, giebt beim Erhitzen nur Spuren von Schwefelammonium, und ist ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure, aber wahrscheinlich zunächst des gelben Körpers *a*, den wir bei den Zersetzungsproducten bei 260° bis 270° C. kennen gelernt haben.

0,350 Grm. gaben 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	= 27,65
Stickstoff	= 68,38
Wasserstoff	= 3,97
	<hr/>
	100,00.

Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff stehen in diesem Körper in keinem einfachen Verhältniß; die einfachste Formel, die man auf obige Zahlen berechnen kann, ist  $C_{12}N_{25}H_{20}$ . Daraus folgt, daß dieser Körper, wie oben angegeben wurde, ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist; doch muß ich es dahin gestellt seyn lassen, ob dieser Körper ein einfacher sey. Die geringe Menge, in der ich denselben erhielt, erlaubte keine weiteren Trennungsversuche.

Die zweite und dritte Auskochung des rohen Körper.

pers mit einer grossen Menge Wasser scheidet beim Erkalten einen weissen pulverförmigen Körper ab; dieser ist beinahe reines Poliën.

Man kocht darauf den rohen Körper mit einer kleineren Menge verdünnter Salzsäure aus; diese löst eine kleine Menge eines andern weissen, durch Ammoniak fällbaren Körpers auf. Die geringe Menge dieses Körpers erlaubte nicht eine Analyse davon zu machen.

Man behandelt darauf den rohen Körper mit verdünntem kochenden Kali; dieses löst eine geringe Menge eines gelben, durch Säuren fällbaren Körpers.

Nach diesen Behandlungen besitzt das Poliën eine gelblichweisse Farbe; diese Farbe ist ihm nicht eigenthümlich, im reinen Zustand ist es vollkommen weiss. Sie rührt von einem fremden Körper her, der jedoch in so geringer Menge vorhanden ist, dass er keinen Einfluss auf die Analyse ausübt.

Im ganz reinen Zustand erhält man das Poliën, wenn man das gelblichweisse mit einer grossen Menge Wasser kocht; beim Erkalten und weiteren Abdampfen der Lösung scheidet es sich als ein weisser pulverförmiger Körper aus. Man kann sich jedoch auf diese Weise, da das Poliën nur äusserst wenig auflöslich ist, nur geringe Mengen davon verschaffen.

I. 0,248 Grm. von dem weissen Poliën bei 100° C. getrocknet, gaben 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

II. 0,326 Grm. von dem gelblichweissen lieferten 0,337 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

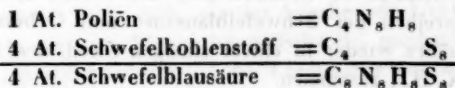
III. 0,338 Grm. von dem gelblichweissen lieferten 0,350 Grm. Kohlensäure und 0,143 Grm. Wasser.

Dies entspricht:

	Berechnet.		Gefunden.		
	I.	II.	III.	IV.	V.
4 At. Kohlenstoff =	300,48	28,60	28,33	28,36	28,41
8 At. Stickstoff =	700,00	66,63	66,89	66,81	66,89
8 At. Wasserstoff =	50,00	4,77	4,78	4,83	4,70
Atomengewicht =	1050,48	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Poliën ist vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen bläht es sich unter Entwicklung von Ammoniak auf, und verwandelt sich in einen graulichweißen Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Von verdünnten Säuren wird es nicht verändert. In concentrirtem Kali löst es sich beim Kochen leicht auf zersetzt sich aber bei einigem Kochen unter Entwicklung von Ammoniak. Auf diese Zersetzungsproducte des Poliëns werde ich in einer anderen Abhandlung wieder zurückkommen, wo ich auch das Atomgewicht des Poliëns genau zu bestimmen suchen werde; einstweilen habe ich das obige aus gewissen Gründen angenommen.

Das Poliën ist das Endglied in der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure; es ist, wenn das angenommene Atomgewicht das richtige ist, entstanden, indem aus 4 At. Schwefelblausäure aller Schwefel mit der Hälfte des Kohlenstoffs zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte.



Die Erklärung der Bildung der Zersetzungsproducte des Schwefelammoniums bei 300° C. ist ganz ähnlich der bei 260° bis 270° C., so daß ich sie hier füglich übergehen kann.

Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 310° bis 320° C.

Setzt man Schwefelcyanammonium einer Temperatur von 310° bis 320° C. aus, so ist die Zersetzung

nach einiger Zeit beinahe so vollständig; es findet sich nach Unterbrechung der Operation nur wenig unzersetztes Schwefelcyanammonium; wahrscheinlich würde auch dieses vollständig zersetzt worden seyn, wenn man den Versuch längere Zeit fortgesetzt hätte; die flüchtigen Producte sind dieselben, wie bei den früheren Versuchen. Die anfangs flüssige Masse, wird nach und nach dickflüssig, teigartig, zuletzt fest, sie besitzt eine graulich gelblichweiße Farbe; sie besteht größtentheils aus Poliën<sup>1)</sup>, nebst den andern schon unter den Zersetzungsproducten bei 300° C. betrachteten Körpern. Das Argënsulfid  $C_{16}C_{32}H_{32}S_2$  findet sich jedoch hier nur in ganz geringer Menge, und da man keine Zersetzungsproducte desselben auffinden konnte, so wird es sehr wahrscheinlich, daß dasselbe unter Abgabe von Schwefel auf ähnliche Weise in das Poliën  $C_4N_8H_8$  überging, wie die Schwefelblausäure  $C_2N_2H_2S_2$  unter gewissen Verhältnissen in Blausäure  $C_2N_2H_2$  und Schwefel sich verwandelt. Die Schwefelblausäure setzt sich nämlich zuerst in Blausäure und Ueberschwefelblausäure um; und letztere zerlegt sich wieder in höherer Temperatur in Schwefel und Schwefelblausäure.

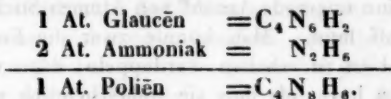
Ist nun die obige Ansicht über die Umsetzung des Argëns richtig, so kommen also die beiden Hauptzersetzungsreihen der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure wieder in einem einzigen Glied, dem Poliën  $=C_4N_8H_8$ , zusammen.

Verhalten des Poliëns bei weiterem Erhitzen.

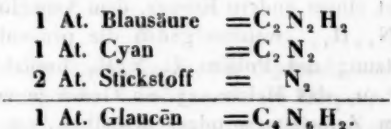
Setzt man das Poliën  $C_4N_8H_8$  einer noch höheren Temperatur aus, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Ammoniak und liefert eine Reihe von Körpern, deren Endglied ein Körper ist, den ich *Glaucën* nennen will. Dieses besitzt die Formel  $C_4N_6H_2$ , und ist aus

1) Die Analyse III ist von einem solchen auf die früher angegebene Weise gereinigten Poliën.

dem Poliën durch Abscheiden von einem Doppelatom Ammoniak entstanden, denn:



Dieses Glaucën verschwindet nun in stärkerer anhaltender Glühhitze vollständig, indem es sich in Cyan, Blausäure und Stickgas zerlegt.



Wie viel Zwischenglieder nun zwischen dem Poliën und Glaucën liegen, kann ich bis jetzt nicht sagen; ich werde dasselbe so viel wie möglich in einer anderen Abhandlung zu ermitteln suchen.

Ein solches offenkundiges Gemenge von diesen Zersetzungsproducten ist nun das *Melam* von Liebig. Doch würde man sehr irren, wenn man glauben wollte, es enthielte nur Poliën und dessen Zersetzungsproducte, denn es enthält zugleich noch Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 260° bis 300° C., wie dies aus der Angabe von Liebig hervorgeht, daß das Melam häufig Schwefel mechanisch beigemischt enthält; denn ist die Temperatur nur anhaltend und durchgehends in der Masse 300° C., so ist aller Schwefel sublimirt. Es ist auch leicht einzusehen, daß nach der Liebig'schen Darstellung nur ein sehr geringes Product erhalten werden konnte. Wenn man die einzelnen Angaben von Liebig über das Melam mit einander vergleicht, so sieht man schon, daß sie nicht genau mit einander übereinstimmen, und das Liebig zu verschiedenen Zeiten ganz verschiedene Körper in Händen hatte.

Schon die Formel  $C_6N_{11}H_9$  ist unwahrscheinlich, indem man bis jetzt in allen genau bestimmten Körpern niemals eine ungerade Anzahl von Atomen Stickstoff und Wasserstoff fand. Man könnte zwar die Formel, um gerade Zahlen zu erhalten, verdoppeln; dann wird aber dieselbe zu hoch, als dafs sie wahrscheinlich wäre.

Noch ein anderes Verhalten des Melams macht es wahrscheinlich, dafs es ein Gemenge ist, nämlich das zu Kali. Es entsteht hiebei, nach den Versuchen von Liebig, nebst einem andern Körper, dem Ammēlin, das Melanin  $C_6N_{12}H_{12}$ , welches genau die procentische Zusammensetzung des Poliēns  $C_4N_8H_8$  besitzt. Nimmt man nun an, das Melam sey ein Gemenge von Poliēn und einem Zersetzungsproduct desselben, so läfst sich die Bildung des Melanins leicht erklären, indem dann beim Behandeln mit Kali nur eine theilweise Zersetzung des Poliēns in den andern isomerischen Zustand, in das Melanin, stattfindet.

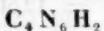
Ich will mich jedoch darüber nicht weiter in Speculationen einlassen, sondern in einer andern Abhandlung die Versuche sprechen lassen. Ich will hier nur noch eine Angabe von Liebig berichtigen. Liebig sagt Seite 15: Man hat in allen Versuchen, von Melam und Schwefelkohlenstoff sehr nahe die Quantität erhalten, welche die Formel, der Rechnung nach, anzeigt.

Bei meinen Versuchen bin ich nie so glücklich gewesen, indem sich immer ein Theil des Schwefelcyanammoniums unzersetzt verflüchtigte. Die Menge des auf diese Weise unzersetzt entweichenden Schwefelcyanammoniums nimmt mit der Temperatur zu, und ist bei gleicher Temperatur abhängig von dem Gefäfse, worin man die Erhitzung vornimmt. Wendet man eine Abdampfungschale an, so entweicht der grösste Theil des Schwefelcyanammoniums als ein weifser Dampf unzersetzt. In einer Retorte ist dies weniger der Fall, noch weniger in einem langhalsigen Kolben, indem in dem oberen Theil

desselben das verflüchtigte Schwefelcyanammonium sich zum Theil condensirt und im flüssigen Zustande an den Seiten herunterrinnt. Außerdem erleidet das Schwefelcyanammonium nicht eine, sondern verschiedene Zersetzungen zu gleicher Zeit, die gewiß bei jedem Versuche in ungleichem Maasstabe auftreten, so daß nicht daran zu denken ist, daß man bei einem Versuche eine nach einer Rechnung genau vorausbestimmte Menge unlöslicher Körper erhält.

#### Mellon.

Auf diesen Namen muß ich nochmals zurückkommen. Bekanntlich hat Liebig mehrere Körper, die durch Erhitzen von andern Substanzen, als Cyanoxy-sulfid, Melam etc., erhalten werden, als einen einzigen Körper und Radical von der Formel  $C_6N_8$  zusammengefaßt. Die verschiedene Zusammensetzung dieser Körper wurde schon in meiner zweiten Abhandlung nachgewiesen; sie läßt sich nun, nachdem wir das Verhalten der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure in höherer Temperatur kennen gelernt haben, leicht erklären. Das Endglied der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure ist der Körper  $C_4N_6H_2$ . Das Cyanoxy-sulfid  $C_8N_8H_4OS_8$  kann nun nicht unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in den Körper



übergehen, eben so wenig z. B. das Phaiënsulfid



Diese beiden Verbindungen müssen beim Erhitzen Körper von ganz verschiedener Zusammensetzung liefern, was auch die Analysen beweisen, die aber alle darin übereinstimmen, daß sie sich beim Erhitzen unter Entwicklung von ungleichen Mengen Cyan, Blausäure und Stickgas vollständig zersetzen. Es ist unmöglich, daß Liebig von seinen, auf verschiedene Weise erhaltenen Körpern Analysen gemacht habe, denn 1 bis 2 Proc. Was-

serstoff und 6 bis 8 Proc. Kohlenstoff können nicht als Beobachtungsfehler vorkommen.

Eben so verhält es sich mit der Bildung der vermeintlichen Mellonwasserstoffsäure,  $C_6 N_8 H_2$ , beim Erhitzen der Ueberschwefelblausäure bis zu  $312^\circ C.$ , die Liebig nach einer Angabe in einer Note zu meiner ersten Abhandlung erhalten haben will. Diese vermeintliche Mellonwasserstoffsäure ist nichts anderes als unreines Polien  $C_4 N_8 H_8$ ; selbst wenn man dieses noch stärker erhitzt, erhält man keine Mellonwasserstoffsäure, sondern das Glaucen  $C_4 N_6 H_2$ .

Eine Analyse von einem solchen Körper, der durch rasches Erhitzen von Ueberschwefelblausäure in einem Platintiegel bis zum starken Glühen erhalten wurde, welche auch schon in meiner zweiten Abhandlung angeführt wurde, gab folgendes Resultat:

0,356 Grm. lieferten 0,473 Grm. Kohlensäure und 0,057 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet giebt dies Zahlen, welche mit denen nach der Formel  $C_4 N_8 H_2$  berechneten nahezu übereinstimmen, denn man hat:

	Berechnet.	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff	=300,48	35,97
6 At. Stickstoff	=525,00	62,56
2 At. Wasserstoff	= 12,50	1,47
Atomengewicht	=837,98	100,00

Es ist diese Analyse ein neuer Beweis für die Richtigkeit der oben entwickelten Annahme, daß die Körpergruppe, die aus der Zersetzung der Ueberschwefelblausäure unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff hervorgeht, nach und nach unter fernerer Abgabe von Schwefel in das Polien, und zuletzt, unter Entwicklung von Ammoniak, in das Glaucen  $C_4 N_6 H_2$  übergeht.

## IX. *Untersuchung einiger Mineralien* <sup>1)</sup>.

### I. Untersuchung des Lithionglimmers von Zinnwald.

Die lithionhaltigen Glimmer sind in neuerer Zeit von mehreren Chemikern untersucht worden, aber mit dem verschiedensten Erfolge. Turner und C. Gmelin, so wie auch früher Klaproth haben den Lithionglimmer von Zinnwald analysirt, aber ganz verschiedene Resultate erhalten <sup>2)</sup>. So geben sie namentlich einen sehr verschiedenen Gehalt von Thonerde und Eisenoxyd an, von welchen man indessen annehmen kann, daß beide Substanzen sich gegenseitig in verschiedenen Verhältnissen ersetzen können. Aber auch hinsichtlich des Kaligehaltes findet in ihren Analysen keine Uebereinstimmung statt, und eben so in den Analysen von Chr. Gmelin und Turner in dem Fluorgehalte. Nur hinsichtlich des Lithiongehaltes stimmen sie überein, geben aber keinen Natrongehalt an, den neben Lithion und Kali Rosales zuerst im Lithionglimmer oder Lepidolith von Sibirien gefunden hat.

Hr. W. Lohmeyer aus Verden hat deshalb die Untersuchung des Lithionglimmers von Zinnwald wiederholt, und andere Resultate erhalten, als die Chemiker, die sich früher mit der Analyse desselben beschäftigt haben.

Der von Hrn. Lohmeyer untersuchte Glimmer war in dicken sechsseitigen Tafeln krystallisirt, die auf und durch einander gewachsen waren; er war von graulich-

1) Diese Untersuchungen wurden sämmtlich im Laboratorium des Prof. Heinrich Rose angestellt.

2) Rammelsberg's Handwörterbuch, Bd. I S. 264.

weißer Farbe. Das specifische Gewicht des Glimmers war 2,93.

Vor dem Löthrohre verhielt er sich wie andere Abänderungen des Lithionglimmers. Es ist leicht ein dünnes Blättchen in der Pincette zu schmelzen, es färbt dabei die Flamme roth, die erhaltene Perle ist schwarz und glänzend. Mit Borax erhält man in der äußeren Flamme ein deutlich röthliches Glas. Mit Phosphorsalz wird die Perle grün, welche Färbung sich nach dem Erkalten, wie bei Eisenreactionen überhaupt, verliert. Sie ist dann opalisirend. Soda färbt sich durch den Mangan Gehalt des Glimmers auf Platinblech grün.

Wird der Glimmer im Platintiegel über der Weingeistlampe geglüht, so behält er seinen Glanz und seine Farbe. Aber einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt, schmilzt er zu einer schwarzen, nicht glänzenden Masse, welche sich schwierig von den Wänden des Platintiegels trennen läßt. 8,636 Grm. des Glimmers verloren dabei nur 0,019 Grm. oder 0,22 Procent.

Hr. Lohmeyer hat mit dem Glimmer von Zinnwald vier verschiedene Analysen angestellt. Bei zweien behandelte er denselben mit kohlensaurem Natron. Er bestimmte bei der einen Analyse den Fluorgehalt auf die bekannte Weise, so wie auch die übrigen Bestandtheile, die Alkalien ausgenommen. Er unterliefs nicht, um die ganze Menge der Kieselsäure vollständig zu erhalten, sich nach der Methode von Berzelius der Auflösung des kohlen sauren Zinkoxyds zu bedienen. — Bei der zweiten Analyse bestimmte er neben dem Fluor-, auch den Chlorgehalt, und von den übrigen Bestandtheilen die Kieselsäure, so wie die Thonerde, das Eisen- und Mangan oxyd gemeinschaftlich, ohne sie von einander zu trennen.

Bei den beiden andern Analysen bediente er sich der Fluorwasserstoffsäure; er bestimmte bei der einen die Alkalien, so wie die andern Bestandtheile, die Kieselsäure natürlich ausgenommen, aber ohne sie von einander zu trennen; bei der zweiten hingegen wurden letz-

tere einzeln geschieden, und bei den Alkalien das relative Verhältniß derselben noch einmal untersucht.

Hr. Lohmeyer fand, daß die Alkalien größtentheils aus Kali beständen; neben Lithion fand er aber auch Natron. Die Bestimmung des Natrons und Lithions geschah, in Ermanglung einer besseren, durch die indirecte Methode, indem beide gemeinschaftlich als neutrale schwefelsaure Salze gewogen wurden, und im Salzgemenge darauf die Menge der Schwefelsäure bestimmt wurde.

Die Resultate der Analysen waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.
	Vermittelst Natrons.	kohlensauren Natrons.	Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.	Fluorwasserstoffsäure.
Kieselerde	43,43	42,50	—	—
Thonerde	21,96	{ 32,33 }	19,22	{ 34,70 }
Eisenoxyd	13,82		14,54	
Manganoxyd	1,04		0,61	
Kali	—	—	—	10,02
Lithion	—	—	—	1,60
Natron	—	—	—	1,41
Fluor	6,75	5,96	—	—
Chlor	—	0,21	—	—

Das Mittel aus diesen vier Analysen ist folgendes:

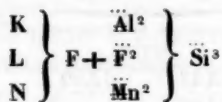
			Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	42,97	22,32	
Thonerde	20,59	10,96	{ 15,55 }
Eisenoxyd	14,18	4,34	
Manganoxyd	0,83	0,24	
Kali	10,02	1,69	{ 2,93 }
Lithion	1,60	0,36	
Natron	1,41	0,88	
Fluor	6,35		
Chlor	0,21		
Glühverlust	0,22		
	98,38.		

Der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure verhält sich zu dem der Thonerde des Eisenoxyds und des Manganoxyds, welche sich als isomorphe Basen gegenseitig ersetzen können wie 3 : 2.

10,02 Kali	entsprechen	8,32 Kalium
1,41 Natron	-	1,05 Natrium u. 1,77 -
1,60 Lithion	-	0,72 Lithium u. 4,34 -
		<hr/> 14,43 Kalium

welche 6,88 Fluor erfordern, um Fluormetall zu bilden.

Die Zusammensetzung dieses Glimmers kann durch die Formel:



ausgedrückt werden.

Die Zusammensetzung im Hundert, nach dieser Formel berechnet, ist folgende:

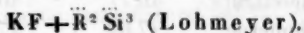
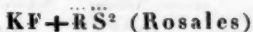
Kieselsäure	44,05
Thonerde	} 37,55
Eisenoxyd	
Kalium	12,45
Fluor	5,95
	<hr/> 100,00.

Bei dieser Berechnung ist das Verhältniß der Thonerde zum Eisenoxyd wie 5 Atome ersterer zu 2 Atomen vom letzteren angenommen worden. Die 12,45 Procent Kalium enthalten die Aequivalente vom Natrium- und Lithiumgehalt.

Es ist dieses Mineral wiederum eine neue Species unter den Glimmern, die sich am meisten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Lepidolith von Sibirien nach der Analyse von Rosales nähert. Er unterscheidet sich aber wesentlich von diesem durch seinen Gehalt an Ei-

senoxyd, der allen rosenfarbigen Glimmern, welche wir Lepidolithe zu nennen pflegen, gänzlich mangelt.

Bezeichnet man mit R Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, so wie mit K Kalium, Lithium und Natrium, so sind die Formeln für den Lepidolith aus Sibirien und für den Glimmer von Zinnwald folgende:



In dem Glimmer von Zinnwald findet sich das Lithion wiederum in Begleitung von Natron, ohne welches es in der Natur nicht vorzukommen scheint.

## II. Untersuchung eines schwärzlichgrünen Glimmers vom Vesuv.

Dieser Glimmer findet sich in dicken, zuweilen einen halben Zoll großen sechsseitigen Tafeln, einzeln oder zu mehreren verbunden, im körnigen grünen Augit eingewachsen, unter den Auswürflingen des Vesuvs. Er ist dunkel schwärzlichgrün, in sehr dünnen Blättchen olivengrün, nur in solchen durchsichtig, in dickeren undurchsichtig; auf der Spaltungsfläche sehr stark glänzend, auf den Seitenflächen matt aber glatt, in dünnen Blättchen elastisch. Bei der geringen Durchsichtigkeit und verhältnismäßiger Kleinheit war es nicht möglich die optischen Eigenschaften zu untersuchen, doch ist bei der Dicke der Tafeln deutlich zu sehen, daß die Krystalle 2- und 1-gliedrig, und niedrige rhombische Prismen mit abgestumpften scharfen Seitenkanten und mit auf der stumpfen Seitenkante aufgesetzten schiefen Endflächen sind.

Dieser Glimmer wurde von Hrn. Chodnew aus Petersburg untersucht. Er stellte zwei Analysen an.

Bei der einen, bei welcher er sich zur Zersetzung des kohlensauren Natrons bediente, suchte er vergeblich nach einem Fluorgehalte. Bei der zweiten Analyse be-

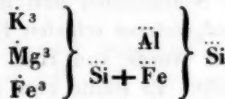
diente er sich nicht der Fluorwasserstoffsäure, sondern der Schwefelsäure, da er gefunden hatte, daß der Glimmer durch diese beim längeren Erhitzen vollständig zersetzt wurde.

	I. Vermittelst kohlen- sauren Natrons.	II. Vermittelst Schwefelsäure.
Kieselsäure	40,77	40,91
Thonerde	17,62	17,96
Eisenoxyd	11,12	10,92
Talkerde	18,97	19,13
Kalkerde	0,32	0,28
Kali	—	9,96

Das Mittel aus beiden Analysen ist folgendes:

	Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	40,91 1)	21,24
Thonerde	17,79	9,03
Eisenoxyd	11,02	3,37
Talkerde	19,04	7,36
Kalkerde	0,30	0,08
Kali	9,96	1,68
	99,02.	

In diesem Glimmer ist der Sauerstoffgehalt des Kalis, der Kalkerde und der Talkerde gleich dem der Thonerde. Was den Eisengehalt betrifft, so ist offenbar ein Theil desselben als Oxydul, ein Theil als Oxyd im Glimmer enthalten, und die Zusammensetzung desselben kann durch die Formel



- 1) Die Kieselsäure konnte durch Zersetzung mit Schwefelsäure genauer bestimmt werden, als vermittelst kohlensauren Natrons, da bei letzterer Analyse auf Fluor gesucht wurde.

ausgedrückt werden. Er stimmt also in der Zusammensetzung mit den Glimmerarten überein, die man optisch bis jetzt für einaxig gehalten hat <sup>1)</sup>).

Da die Seitenflächen der von Hrn. Chodnew analysirten Krystalle matt sind, so konnten diese mit dem Reflexionsgoniometer nicht gemessen werden. Indessen kommen am Vesuv andere kleinere schwärzlichgrüne, den beschriebenen im Aeußern sehr ähnelnde Krystalle vor, die auch glänzende Seitenflächen haben, und diese sind von G. Rose schon früher gemessen worden. Nach diesen Messungen betragen die Winkel der Seitenflächen der symmetrisch sechsseitigen Tafel in den symmetrischen Seitenkanten  $120^{\circ} 46'$ , in den vier Combinationskanten  $119^{\circ} 37'$ , der schiefen Endfläche zu den Seitenflächen  $98^{\circ} 40'$  und gegen die Abstumpfung der scharfen Seitenkante  $90^{\circ}$ . Die angegebenen Winkel sind die Mittel aus mehreren nur wenig von einander abweichenden Messungen; die Krystalle sind also bestimmt 2- und 1-gliedrig. Da die von Hrn. Chodnew analysirten Krystalle auf den Seitenflächen zwar matt, aber doch glatt und hinreichend groß sind, so konnten sie mit dem Anlegegoniometer gemessen und es konnte dadurch ausgemacht werden, daß sie auch in den Winkeln mit jenen stimmen <sup>2)</sup>).

Da angenommen wird, daß das was krystallographisch 2- und 1-gliedrig, optisch 2axig ist, so müßte hiernach auch der Glimmer vom Vesuv optisch zweiaxig

- 1) Sehr viel Aehnlichkeit in der Zusammensetzung hat dieser Glimmer mit einem andern Glimmer vom Vesuv, der sich in der Farbe von ihm unterscheidet, und der von Broméus analysirt worden ist (Poggendorff's Annalen, Bd. LV S. 112).
- 2) Nach Breithaupt ist der mit Augit vorkommende Glimmer vom Vesuv optisch einaxig und rhomboëdrisch (Handbuch der Mineralogie, Th. II S. 375 und 382); nach v. Kobell der schwärzlichgrüne Glimmer von New-Yersey 1- und 1-gliedrig (Kastner's Archiv, Th. X S. 291).

seyn. Nun sind aber die optisch einaxigen Glimmer durch einen Gehalt an Talkerde und Eisenoxydul ausgezeichnet, und der Glimmer vom Vesuv stimmt in der Zusammensetzung mit dem von Seebeck als einaxig anerkannten und von H. Rose analysirten schwärzlichgrünen Glimmer von Miask <sup>1)</sup> überein, man sollte hiernach auch den Glimmer vom Vesuv für optisch einaxig halten. Auf der andern Seite ist der von Meizendorf analysirte Glimmer von New-York, der, ohne sich messen zu lassen, das Ansehen von regulären sechsseitigen Tafeln hat, und auch durch Talkerdegehalt ausgezeichnet ist, aber freilich einen nicht unbedeutenden Fluorgehalt und überhaupt eine andere Zusammensetzung hat, nach Dove zweiaxig <sup>2)</sup>, und der ganz ähnlich aussehende und sich auch chemisch sehr gleichende Glimmer vom Baikal-See, der von H. Rose analysirt ist <sup>3)</sup>, nach den mündlich mitgetheilten Untersuchungen von Poggendorff, nicht wie Seebeck behauptet hat, optisch einaxig, sondern zweiaxig. Man sieht daraus, daß der Zusammenhang zwischen den optischen, krystallographischen und chemischen Eigenschaften der Glimmerarten noch gar nicht aufgeklärt ist, und man die Namen einaxige und zweiaxige Glimmer in der Mineralogie nicht gebrauchen sollte.

Mit der Analyse des Glimmers vom Vesuv sehr übereinstimmend ist noch die Analyse eines Glimmers vom Zillerthal in Tyrol, die von Hrn. Varrentrapp schon vor einigen Jahren angestellt, und zwar nicht vollständig, aber doch bis auf die Alkalien vollendet ist, und deswegen hier angeführt zu werden verdient. Dieser Glimmer kommt in einen halben bis drei Viertel Zoll großen unregelmäßig begrenzten Tafeln von schwärzlichgrüner, in dünnen Blättchen lauchgrüner Farbe, mit Rhomboëdern

1) Poggendorff's Annalen, Bd. I S. 82.

2) A. u. O. Bd. LVIII S. 157.

3) Gilbert's Annalen, Bd. LXXI S. 13.

dem weissen Bitterspaths in Chloritschiefer eingewachsen vor. Nach der Analyse besteht er aus:

Kieselerde	39,85
Thonerde	16,07
Eisenoxyd	13,21 (als Oxydul 11,85)
Magnesia	15,60
Kalkerde	0,42
Wasser	1,17
Kali	} als Verlust 13,68
Natron	
<hr/>	
100,00.	

Ein Fluorgehalt konnte auch in diesem Glimmer nicht gefunden werden.

### III. Ueber den Saccharit.

Vor einiger Zeit theilte Prof. Glocker ein schlesisches Mineral mit, welches mit dem sogenannten Pimelith vorkommt.

Das Mineral findet sich nur derb in feinkörnigen Zusammensetzungsstücken, ist theils rein weifs, theils grünlichweifs bis apfelgrün gefärbt. Es ist oft Schwefelkies in bedeutender Menge im Minerale eingesprengt, von welchem die Stücke, die man zur Analyse und zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bestimmte, mit grosser Sorgfalt getrennt wurden.

Hr. Carl Schmidt aus Mitau, der die Analyse des Minerals übernahm, fand das specifische Gewicht des geglühten Minerals 2,668, und des bei 100° C. getrockneten 2,659.

Vor dem Löthrohr ist das Mineral unschmelzbar, grauweifs und undurchsichtig werdend. In Borax ist es zu einem klaren Glase löslich, in Phosphorsalz ebenfalls, aber unter Abscheidung von Kieselsäure. Mit wenig Soda giebt es ein schwer schmelzbares blasiges Glas.

Von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist es theilweise zersetzbar, doch selbst im fein geschlämmten Zustande nur unvollkommen. Hr. Schmidt wählte daher bei der Analyse die Zerlegung sowohl vermittelt des kohlensauren Natrons als auch vermittelt Fluorwasserstoffsäure.

Das Mineral, bei 100° C. getrocknet, verlor durch mäßiges Glühen in drei Versuchen 2,12; 2,22 und 2,29 Procent, also im Mittel 2,21 Procent.

Das Resultat von zwei Analysen des geglühten Minerals war folgendes:

	I. Vermittelt koh- lensauren Natrons.	II. Vermittelt Fluor- wasserstoffsäure.
Kieselsäure	60,23	—
Thonerde	24,07	23,95
Eisenoxyd	1,31	1,29
Nickeloxyd	0,41	0,39
Kalkerde	5,82	5,78
Talkerde	0,55	0,59
Kali	—	0,05
Natron	—	7,56

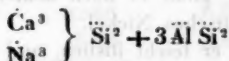
Das Mittel von beiden Analysen ist:

Kieselsäure	60,23
Thonerde	24,01
Eisenoxyd	1,30
Nickeloxyd	0,40
Kalkerde	5,80
Talkerde	0,57
Kali	0,05
Natron	7,56
	<hr/> 99,92.

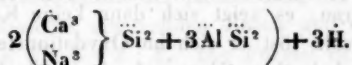
Das nicht geglühte Mineral ist daher im Hundert zusammengesetzt aus:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	58,93	30,613	
Thonerde	23,50	10,976	} 11,37
Eisenoxyd	1,27	0,397	
Nickeloxyd	0,39	0,085	} 3,798
Kalkerde	5,67	1,592	
Talkerde	0,56	0,220	
Kali	0,05	0,009	
Natron	7,42	1,892	
Wasser	2,21	1,96	
	100,00.		

Im geglühten Mineral verhält sich daher der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen  $\ddot{\text{R}}$  und dem der Basen  $\ddot{\text{R}}$  wie 8 : 3 : 1. Die Zusammensetzung kann daher durch die Formel



ausgedrückt werden. Das nicht geglühte Mineral enthält auf 2 Atome des wasserfreien 3 Atome Wasser



Prof. Glocker, der Entdecker dieses Minerals, hat dasselbe *Saccharit* genannt, weil die weißen Abänderungen desselben einige Aehnlichkeit mit dem Zucker haben.

Hinsichtlich der Zusammensetzung hat der Saccharit Aehnlichkeit mit dem Barsowit, der von G. Rose beschrieben ist <sup>1)</sup>, und nach Varrentrapp's Untersuchung  $\text{Ca}^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 3\ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$  ist. Auch dem Porcellanspath ist er entfernt ähnlich, der nach den Untersuchungen von Fuchs und von v. Kobell die Zusammensetzung  $\text{Na} \ddot{\text{Si}} + \text{C}^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 3\ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$  hat.

1) Dessen Reise nach dem Ural, Bd. II S. 151; auch Poggendorff's Annalen, Bd. XLVIII S. 567.

#### IV. Untersuchung des Pimeliths von Schlesien.

Klaproth hat eine sogenannte grüne Chrysopras-erde analysirt<sup>1)</sup>, von welcher es ungewiss ist, ob sie identisch mit dem Minerale sey, das man jetzt Pimelith nennt.

Hr. Carl Schmidt hat einen Pimelith aus Schlesien untersucht, der derb, im Bruche muschlig und von apfelgrüner Farbe ist. Er ist mager anzufühlen und an der feuchten Lippe hängend. Er hat im ungeglühten Zustand ein specifisches Gewicht von 1,456, im geglühten von 1,443.

In der Löthrohrflamme ist er unschmelzbar, grau werdend, besonders in der inneren Flamme. Mit Soda schmilzt er nicht zusammen. Im Reductionsfeuer damit auf Kohle erhitzt, giebt er nach dem Abschlämmen der Kohle viel magnetisches Nickel.

In Borax ist er leicht löslich, und giebt im Oxydationsfeuer ein rothes, beim Abkühlen heller werdendes Glas. Im Reductionsfeuer wird dasselbe durch reducirtes Nickel grau; es zeigt sich dann keine Kobaltfarbe. Im Phosphorsalz löst er sich im Oxydationsfeuer zu einem tief dunkelrothen Glase auf, das nach dem Erkalten fast farblos ist. Bei einem größeren Zusatze des Minerals sieht man eine Ausscheidung von Kieselerde.

Beim Glühen giebt er Wasser, das nicht auf Lackmus wirkt. In einem Versuche erhielt Hr. Schmidt 5,43 Proc.; in einem andern 5,04 Proc. Glühverlust; also im Mittel 5,23 Proc. Das Mineral war vor dem Glühen im Wasserbade so lange getrocknet worden, bis es kein hygroscopisches Wasser mehr verlor.

Das geglühte Mineral wurde durch kohlensaures Natron zerlegt. Das Resultat der Analyse war folgendes:

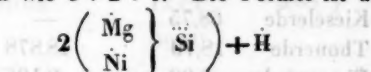
1) Beiträge, Bd II S. 134.

Kieselsäure	57,32
Eisenoxyd	1,45 (Oxydul 1,20)
Thonerde	0,32
Kalkerde	0,17
Talkerde	6,18
Nickeloxyd	34,29
	<hr/> 99,73.

Das im Wasserbade getrocknete Mineral hat daher folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	54,63	28,319
Eisenoxydul	1,13	0,257
Thonerde	0,30	0,14
Kalkerde	0,16	0,04
Talkerde	5,89	2,279
Nickeloxyd	32,66	6,99
Wasser	5,23	4,65
	<hr/> 100,00.	

Der Wassergehalt der Kieselsäure, des Nickeloxys mit den dasselbe ersetzenden Basen und des Wassers verhält sich wie 6 : 2 : 1. Die Formel ist daher:



Der Pimelith ist also wesentlich nichts anderes als ein wasserhaltiger Speckstein oder Meerschäum, in welchem die Magnesia durch Nickeloxyd ersetzt ist.

Klaproth's oben erwähnte Analyse weicht wesentlich von der des Hrn. Schmidt ab, und unterscheidet sich vorzüglich durch einen größeren Glühverlust, der bei Klaproth 38,12 Proc. beträgt.

# V. Analyse des krystallisirten Albits von Schreibershau bei Warmbrunn im Riesengebirge.

Dieser Albit findet sich mit krystallisirtem Feldspath und nelkenbraunem Bergkrystall in den Drusen eines Granits, der den gewöhnlichen grobkörnigen Oligoclas-Granit des Riesengebirges in Gängen durchsetzt. Er kommt auf diese Weise an vielen Orten im Riesengebirge vor, gewöhnlich aber nur in kleinen, tafelförmigen, kugelig zusammengehäuften Krystallen von keiner besonderen Schönheit. Der Albit von Schreibershau gehört zu den größten bekannten Abänderungen; die Krystalle kommen auch kugelig zusammengehäuft vor, ragen aber über  $\frac{1}{4}$  Zoll hoch und fast eben so breit aus den Kugeln hervor. Sie sind schneeweifs, ihr specifisches Gewicht beträgt, in Pulverform bestimmt, nach den Bestimmungen von G. Rose 2,624.

Dieser Albit ist von Hrn. Lohmeyer untersucht. Er erhielt bei zwei Analysen folgende Resultate:

	I.	II.
	Vermittelst kohlen-sauren Natrons.	Vermittelst Fluor-wasserstoffsäure.
Kieselerde	68,75	—
Thonerde	18,70	18,878
Eisenoxyd	0,90	0,196
Kalkerde	0,39	0,634
Talkerde	0,09	—
Natron	—	10,903
Kali	—	1,212

# VI. Ueber den rothen Albit.

Unter diesem Namen beschreibt Nordenskiöld ein feldspathartiges Mineral in dem berühmten Tantalitbruche zu Kimitto in Finland <sup>1)</sup> welches nebst Quarz

1) Jahrbuch der Chemie und der Physik, Bd. I S. 367.

und Glimmer ein Gemengtheil des Granits ist, in welchem die Tantalite vorkommen, bei deren Untersuchung Ekeberg die Tantalsäure entdeckte.

Nach den Untersuchungen des Hrn. Chodnew ist dieses Mineral nicht Albit, sondern Oligoclas. Derselbe hat das Mineral theils durch kohlensaures Natron, theils durch Fluorwasserstoffsäure zerlegt, und bei beiden Analysen folgende Resultate erhalten:

	I. Vermittelst kohlen- sauren Natrons.	II. Vermittelst Fluor- wasserstoffsäure.
Kieselsäure	63,80	—
Thonerde	21,22	21,40
Kalkerde	0,42	0,52
Kali	—	1,98
Natron	—	12,04

Das Mittel aus beiden Analysen ist:

		Sauerstoffgehalt.
Kohlensäure	63,80	33,14
Thonerde	21,31	9,95
Kalkerde	0,47	0,13
Kali	1,98	0,33
Natron	12,04	3,08
	<hr/> 99,60.	3,54

Die Formel für die Zusammensetzung des Minerals ist  $\text{NaSi} + \text{AlSi}^2$ , also vollkommen die des Oligoclasses. Von den meisten Abänderungen des Oligoclasses unterscheidet es sich durch gänzliche Abwesenheit von Magnesia. Auch konnte Hr. Chodnew im Mineral kein Eisenoxyd finden, oder eine äußerst geringe zweideutige Spur, was bei der röthlichen Farbe desselben auffallend ist.

Hr. Chodnew fand das specifische Gewicht dieses Oligoclasses in ganzen Stücken 2,630, im Pulver 2,632. Nordenskiöld hat dasselbe zu 2,606 angegeben.

# **VII. Analyse des körnigen Albits vom** **Gotthardt.**

Dieser Albit hat im Ansehen eine große Aehnlichkeit mit dem bekannten körnigen Albit (dem sogenannten Zuckerstein) von Brodbo bei Fahlun, den Eggertz beschrieben hat. Er bildet eine ziemlich feinkörnige, stellenweise etwas gröber körnige Masse von schneeweißer Farbe, deren Zusammensetzungstücke stark verwachsen sind, auf den größeren aber die einspringenden Winkel der deutlichsten Spaltungsflächen deutlich erkennen lassen. Er ist frei von fremden Gemengtheilen, und unterscheidet sich dadurch sehr von dem schwedischen Zuckerstein; nur auf seinen Klüften kommen die bekannten glänzenden wasserhellen Apatitkrystalle, ferner Krystalle von Adular, Glimmer und kleine Nadeln von Laumontit, aber kein krystallisirter Albit vor.

Er ist von Hrn. Brooks aus Manchester untersucht worden. Derselbe erhielt in zwei Analysen folgende Resultate:

	I.	II.
	Vermittelst kohlen- sauren Natrons.	Vermittelst Fluor- wasserstoffsäure.
Kieselsäure	67,39	—
Thonerde	19,03	19,45
Kalkerde	0,31	0,96
Magnesia	0,61	
Kali	—	6,77
Natron	—	6,23

Das Mittel aus beiden Analysen ist daher im Hundert:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	67,39	35,01
Thonerde	19,24	8,99
Kalkerde	0,31	0,08
Magnesia	0,61	0,23
Kali	6,77	1,15
Natron	6,23	1,66
	100,55.	2,81

Dieser Albit ist merkwürdig, wegen seines bedeutenden Kaligehaltes. Alle Albite, welche bisher untersucht worden sind, enthalten entweder neben dem Natron kein Kali oder nur einen geringen Kaligehalt, der noch nicht 2 Procent übersteigt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die untersuchte Substanz nicht ein einfaches Mineral, sondern ein Gemenge von Albit und Feldspath ist, zumal da auch nicht überall die einspringenden Winkel auf den Spaltungsflächen erkannt werden konnten.

#### VIII. Untersuchung eines Albits von Snarum in Norwegen.

Dieser Albit kommt in oft mehrere Zoll großen Krystallen in einem Gemenge mit den bekannten großen schwarzen Turmalinkrystallen und mit Quarz zu Snarum im Kirchspiele Modum im südlichen Norwegen vor. Der Albit ist schneeweiß, stark durchscheinend, und auf den Spaltungsflächen, von denen die parallel der *P* Fläche mit der bekannten Streifung versehen sind, stark perlmutterartig glänzend.

Die Zusammensetzung dieses Albits ist in sofern interessant, als er einen größeren Kalkerdegehalt, als irgend ein anderer hat. Er ist von Hrn. Scheidthauer aus Schneeberg analysirt worden, der nicht weniger als vier Analysen damit angestellt hat. Aber ungeachtet der Sorgfalt, die er bei den Analysen angewandt hat, und der großen Reinheit des analysirten Krystalls, haben die Analysen kein mit den chemischen Proportionen genügend übereinstimmendes Resultat gegeben. Bei zwei der angestellten Analysen wurde das Mineral vermittelst des kohlensauren Natrons zersetzt, bei zwei vermittelst der Fluorwasserstoffsäure.

	I. II.		III. IV.	
	Vermittelst kohlensauren Natrons.		Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.	
Kieselerde	65,60	66,62		
Thonerde	18,93	19,16	18,71	19,01
Kalkerde	3,67	3,81	3,59	3,82
Eisenoxyd	0,34	0,33	0,37	0,34
Talkerde	0,13	0,21	0,12	0,20
Natron	—	—	9,24	—
Kali	—	—	0,57	—

Das Mittel aus diesen Analysen ist folgendes:

	Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	66,11	34,34
Thonerde	18,96	8,85
Eisenoxyd	0,34	0,10
Kalkerde	3,72	1,04
Talkerde	0,16	0,06
Natron	9,24	2,36
Kali	0,57	0,10
	99,10.	

Es muß für jetzt noch dahin gestellt bleiben, was es mit diesen abweichenden Verhältnissen für eine Bewandtniß habe.

#### IX. Ueber den Natrongehalt des Weinstein.

Die Thatsachen, daß der meiste Feldspath, in welchem man früher keinen andern alkalischen Bestandtheil als Kali vermuthet hatte, nicht unbeträchtliche Mengen von Natron enthalten kann, daß ferner selbst im Adular und im Leucit kleine Mengen von Natron vorkommen, so wie die Mittheilung des Hrn. Wittstock, daß in der russischen Potasche bisweilen Natron enthalten sey, veranlaßten Hrn. Lohmeyer auch Natron im ge-

reinigten Weinstein aufzusuchen, weil aus diesem das reinste Kali bereitet wird.

Der gereinigte Weinstein wurde durch Einäschern im Platintiegel in kohlensaures Salz verwandelt; die Lösung desselben wurde lange ruhig hingestellt; darauf filtrirt, eingedampft, aus der Auflösung der abgedampften Masse die kohlen saure Kalkerde getrennt, und sodann das gereinigte kohlen saure Kali in Chlorkalium verwandelt. Als 1,083 Grm. davon in Kaliumplatinchlorid verwandelt wurden, wogen dieselben 3,5145 Grm. (entsprechend nur 1,0742 Grm. Chlorkalium). Aus der filtrirten weingeistigen Lösung wurden nach Abscheidung des Platins 0,0175 Grm. Chlornatrium erhalten, das sich bestimmt als solches verhielt. Das Chlorkalium des Weinstein's bestand nach diesem Versuche aus 99,19 Chlorkalium und 1,63 Chlornatrium.

#### X. Untersuchung eines krystallisirten Buntkupfererzes.

Das krystallisirte Buntkupfererz ist von Plattner und von Varrentrapp untersucht worden <sup>1)</sup>. Die Analysen beider stimmen nicht ganz überein; die untersuchten Stücke waren höchst wahrscheinlich von verschiedenen Fundorten.

Die Resultate beider Analysen waren folgende:

	Plattner.	Varrentrapp.
Schwefel	28,238	26,981
Kupfer	56,763	58,199
Eisen	14,843	14,845
	<hr/> 99,844	<hr/> 100,025.

Aus Plattner's Analyse kann die einfache Formel  $\text{C}^{\text{III}}\text{Fe}$  abgeleitet werden; das Resultat von Varrentrapp's Analyse läßt sich indessen nicht gut mit derselben vereinigen.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVII S. 359 und 372.

Ein den vorigen ganz ähnliches, doch in etwas gröfseren abgerundeten Hexaëdern krystallisirtes Buntkupfererz, als dessen Fundort auf der Etiquette nur Redruth in Cornwall angegeben war, hat Hr. Chodnew untersucht. Das Resultat seiner Analyse stimmt nahe mit dem von Varrentrapp's Analyse überein. Er fand dasselbe im Hundert zusammengesetzt aus:

Schwefel	26,84
Kupfer	57,89
Eisen	14,94
Rückstand nach Verbrennung des Schwefels	0,04
	<hr/> 99,71.

Wurde das gepulverte Buntkupfererz mit Wasserstoffgas behandelt, so verlor es 3,35 Proc. Schwefel. Hr. Chodnew konnte hierbei kein Entweichen von Wasser bemerken.

Die einfachste Formel, welche aus den Analysen von Chodnew und Varrentrapp abgeleitet werden kann, wäre vielleicht  $\text{Cu}^3\text{Fe} + \text{Cu}^2\text{Fe}$ . Es drückt diese ein Gemenge oder eine Verbindung von dem Buntkupfererze aus, das Plattner analysirt hat, mit der Schwefelverbindung  $\text{Cu}^2\text{Fe}$ , welche freilich im isolirten Zustand nicht in der Natur vorkommt. Das nach jener Formel berechnete Resultat ist im Hundert:

Schwefel	26,68
Kupfer	58,47
Eisen	14,85
	<hr/> 100,00

Wäre diese Formel die richtige, so müfste bei der Behandlung mit Wasserstoffgas  $\frac{1}{3}$  des Schwefelgehalts entweichen. Nach den Versuchen des Hrn. Chodnew ist  $\frac{1}{3}$  des Schwefels durch Wasserstoffgas ausgetrieben worden. Aus den früheren Untersuchungen von Platt-

ner ergibt sich indessen, daß aus den Buntkupfererzen durch Behandlung mit Wasserstoffgas immer etwas mehr Schwefel ausgetrieben wird, als man der Berechnung nach vermuthen sollte.

X. *Ueber das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak; von Heinrich Rose.*

Mr. Langlois hat bekanntlich vor einiger Zeit eine neue merkwürdige Säure des Schwefels von ungewöhnlicher Zusammensetzung entdeckt. Sie besteht aus 3 Atomen Schwefel, verbunden mit 5 Atomen Sauerstoff. Sie bildet sich, wenn die Auflösung des zweifach schweflichtsauren Kalis mit Schwefel bei sehr mäßiger Wärme digerirt wird; es entsteht, außer schwefelsaurem Kali, weiter nichts als das Kalisalz der neuen Säure. Man sieht hierbei nicht ein, welche Rolle der Schwefel spielt; denn die Bestandtheile des zweifach schweflichtsauren Kalis sind allein hinreichend, um die genannten Producte zu bilden, denn  $2\text{K}\ddot{\text{S}}^2 = \text{K}\ddot{\text{S}} + \text{K}\text{S}^3\text{O}^5$ .

Die neue Säure ist zwar im isolirten Zustande oder vielmehr in ihrer Auflösung im Wasser etwas beständiger, als die unterschweiflichte Säure, indessen auch sie zerfällt leicht in vielen Fällen in Schwefelsäure und in unterschweiflichte Säure, aus welchen beiden man sie sich zusammengesetzt denken kann. Da nun letztere in ihrer Auflösung in Wasser nicht bestehen kann, so zerfällt sie in Schwefelsäure, schweflichte Säure und Schwefel.

Ganz ähnliche Zersetzungen, wie das zweifach schweflichtsaure Kali erleidet, finden auch beim wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak statt, wenn man dasselbe mit Wasser behandelt. Ich habe vor längerer Zeit gezeigt, daß die Gase des Ammoniaks und der schweflich-

ten Säure sich zu einem eigenthümlichen Körper verbinden können, der immer von derselben Zusammensetzung ist, in welchem Verhältnisse auch beide Gasarten mit einander in Berührung gebracht werden. Denn sie verbinden sich nur mit gleichen Volumen, woraus folgt, daß der Körper die Zusammensetzung  $\text{NH}^3 + 2\text{S}$  haben müsse <sup>1)</sup>. Derselbe verliert schon durch Anziehung von Feuchtigkeit seine gelblichrothe Farbe und wird weiß; wird er in Wasser gelöst, so verhält sich die Auflösung, besonders wenn sie nicht frisch angewandt, sondern längere Zeit aufbewahrt wird, deutlich wie eine Auflösung von schwefelsaurem und unterschweflichtsaurem Ammoniumoxyde, wie ich dies früher angegeben habe. Aber die von Langlois entdeckte Säure des Schwefels, welche Berzelius mit dem sehr passenden Namen *Trithionsäure* benannt hat, verhält sich in den Auflösungen ihrer Salze gegen die meisten Reagentien wie eine Mischung von Schwefelsäure und unterschweflichter Säure. Sie ist es auch, welche sich bei der Auflösung des wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks bildet, wie sich dies aus einer Vergleichung des Verhaltens derselben mit der des trithionsauren Kalis ergibt.

Wird die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so scheidet sich, unter Entwicklung von schweflichter Säure, Schwefel ab, wie dies auch bei der Auflösung des trithionsauren Kalis der Fall ist.

Leichter noch, als durch Chlorwasserstoffsäure, erzeugt sich durch concentrirte Schwefelsäure ein Absatz von Schwefel unter Entwicklung von schweflichter Säure.

Baryterdesalze bringen in der Auflösung einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde hervor, weil dieselbe schwefelsaures Ammoniumoxyd enthält. Es ist dies aber auch bei der Auflösung des trithionsauren Kalis der Fall, wenn dieselbe nicht vollkommen von dem zugleich

1) Poggendorff's Ann. Bd. XXXIII S. 235 und Bd. XLII S. 415.

gebildeten schwefelsauren Kali befreit worden ist, was indessen sehr schwer zu seyn scheint.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd verhält sich gegen beide Auflösungen gleich, und eben so wie gegen eine Auflösung eines unterschweflichtsauren Alkalis. Der zuerst entstehende weisse Niederschlag wird schwarz und in Schwefelsilber verwandelt.

Auch eine Auflösung von Quecksilberchlorid oder von einem Quecksilberoxydsalze verhält sich gleich gegen die Auflösung des wasserfreien zweifach schweflichtsauren Ammoniake und gegen die des trithionsauren Kalis, und beide sind in ihrem Verhalten gleich mit der eines unterschweflichtsauren Alkalis. Der entstehende Niederschlag ist schwarz, wenn ein Ueberschuss von der Auflösung der zuletzt genannten Substanzen angewandt worden ist, und ist dann Schwefelquecksilber; weifs hingegen, wenn ein Ueberschuss des Quecksilberoxydsalzes oder des Quecksilberchlorids zugegen ist; er besteht dann aus Schwefelquecksilber mit dem angewandten Quecksilberoxydsalze oder mit Quecksilberchlorid. — Langlois giebt an, dafs nur ein weifser Niederschlag entstehe, wenn die Auflösungen eines Quecksilberoxydsalzes mit denen vom trithionsauren Kali vermischt werden, und dafs dieser aus schwefelsaurem Quecksilberoxydul bestehe. Diefs ist indessen ein Irrthum.

Mit der Auflösung eines salpetersauren Quecksilberoxyduls wird durch die Auflösungen von allen jenen Substanzen ein schwarzer Niederschlag gebildet, der Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel seyn mufs.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt in allen jenen Auflösungen in der Kälte keine Veränderung hervor, aber beim Erhitzen scheidet sich bei allen schwarzes Schwefelkupfer aus.

Bei der Behandlung der Verbindung  $\text{NH}^3 + 2\text{S}$  mit Wasser, scheint sich daher schwefelsaures und trithionsaures Ammoniumoxyd zu bilden, und die Säure von

letzterem Salze zerfällt bei Behandlung von gewissen Reagentien wiederum von Neuem in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure, oder vielmehr in Schwefelsäure, in Schwefel und in schweflichte Säure.

Tritbionsaure Verbindungen erzeugen sich unstreitig noch in andern Fällen. Es ist mir wahrscheinlich, daß sie entstehen, wenn die Verbindungen gewisser Chloride, z. B. des Zinnchlorids mit dem Chlorschwefel  $\text{SnCl}_2 + 2\text{SCl}_2$  mit Wasser behandelt werden, so wie auch bei der Behandlung des Chlorschwefels selbst mit Wasser, weil in allen diesen Fällen, wie ich früher gezeigt habe, Schwefelsäure entsteht <sup>1)</sup>, auch selbst beim Chlorschwefel, wenn derselbe ein Uebermaafs von Schwefel aufgelöst enthält.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLII S. 542.

XI. Ueber das Verhalten des Kupferchlorids zum Schwefelquecksilber; von C. Rammelsberg.

**K**arsten bemerkt in seiner Metallurgie, daß sich das Schwefelquecksilber in einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid vollständig auflöse, ohne daß sich Schwefelwasserstoffgas entwickle oder eine Oxydationsstufe des Schwefels sich bilde.

Diese Angabe, welche nothwendig Zweifel über den wahren Vorgang bei der gegenseitigen Einwirkung der genannten beiden Substanzen erregen muß, bestimmte mich, ihr Verhalten von Neuem zu untersuchen, wobei ich auf einige ganz abweichende Erscheinungen geleitet worden bin.

Digerirt man Schwefelquecksilber, welches aus Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und vollständig ausgewaschen ist, in noch feuchtem Zustande mit einer *großen Menge* einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid, so löst es sich auf, während die Auflösung sich bräunlich färbt, durch Bildung von Kupferchlorür. Indessen ist die Auflösung nicht vollständig, sondern es ist eine bei der dunklen Färbung der Flüssigkeit nicht sogleich sichtbare Menge *Schwefel* abgeschieden, welcher sich, wenn man das Ganze bis zum Kochen erhitzt, in eine Masse zusammenballt.

Wendet man eine *größere Menge* Schwefelquecksilber an, und trägt dieselbe allmählig in die heiße Auflösung von Kupferchlorid, so verwandelt sich das erstere in ein orangegelbes Pulver von lebhafter Farbe, welches sich schnell zu Boden setzt, und auch beim Erhitzen des Ganzen bis zum Kochen weder seine Farbe ändert noch seine pulverige Form verliert. Es läßt sich gut auswaschen, was so lange fortgesetzt wurde, bis das Wasch-

wasser von Silberauflösung kaum noch merklich getrübt wurde. Es läßt sich alsdann an der Luft ohne Zersetzung trocknen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch viel Kupferchlorid enthält, zeigt eine mehr braune Farbe, und giebt, beim Verdünnen mit Wasser, einen weißen Niederschlag von Kupferchlorür; Schwefelsäure enthält sie nicht. Wohl aber zeigt sie einen Gehalt an Quecksilber, wahrscheinlich als Chlorid in Verbindung mit Kupferchlorid.

Beim Ausschuß der Luft erhitzt, wird die Substanz schwarz, schmilzt unter Aufblähen und wird dann wieder fest. Dabei bildet sich ein Sublimat, anfangs von Schwefel, dann von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber, woraus man das erstere durch Wasser ausziehen kann.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Pulver fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure und Königswasser lösen es unter Abscheidung von Schwefel auf.

Mit Kalilauge übergossen, wird es sogleich geschwärzt. Die alkalische Flüssigkeit enthält, wie ihr Verhalten zu Säuren und Silbersalzen nachweist, Chlorkalium und *witerschweifligsaures* Kali in nicht unbedeutender Menge. Der schwarze Rückstand tritt an Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig Kupfer und Quecksilber ab, löst sich aber in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel auf.

Die Analyse wurde in folgender Art ausgeführt:

1. 1,775 Grm. wurden mit Königswasser digerirt, der ausgeschiedene Schwefel, welcher 0,132 betrug, gesammelt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der schwefelsaure Baryt war  $= 1,14 = 0,1572$  Schwefel, so daß die gesammte Menge desselben  $0,2892 = 16,3$  Proc. betrug.

Nach Abscheidung des Baryts wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, worauf Kupfer und Quecksilber mittelst Cyankalium in Doppelcyanüre verwandelt und dann durch Schwefelwasserstoffs gas getrennt

wurden, welches, wie ich schon vor längerer Zeit gezeigt habe, das Quecksilber allein niederschlägt. Es wurden 1,164 Schwefelquecksilber = 1,0043 Quecksilber und 0,368 Kupferoxyd = 0,2937 Kupfer erhalten.

II. Da auf diese Weise nur die Gesamtmenge des Schwefels, nicht aber die der unterschwefligen Säure für sich bestimmt werden konnte, so wurden 3,133 Grm., welche zu einer anderen Zeit dargestellt waren, mit Kalilauge angerieben, digerirt und gekocht. Der schwarze Rückstand, wohl ausgewaschen, war = 2,783 = 88,82 Proc. (In einem anderen Versuche betrug er 87,85 Proc.)

a) Die alkalische Flüssigkeit, mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab nach dem Erwärmen einen aus Chlor- und Schwefelsilber bestehenden Niederschlag, = 1,564, aus welchem Ammoniak beim Digeriren 1,159 Chlorsilber = 0,2859 Chlor auszog, während 0,405 Schwefelsilber, entsprechend 0,1571 unterschwefliger Säure, zurückblieben.

b) Der schwarze Rückstand wurde ähnlich wie in I. untersucht; er lieferte 0,41016 Schwefel, 1,787 Quecksilber und 0,5019 Kupfer.

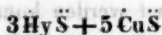
Nach diesen Versuchen würde die Substanz enthalten:

	I.	II.
Unterschweflige Säure	} 16,3 (S)	5,01
Schwefel		13,09
Chlor		9,13
Kupfer		16,02
Quecksilber	56,58	57,04
		<hr/> 100,29.

Offenbar ist die Substanz, wiewohl ihre Zusammensetzung bei jedesmaliger Darstellung constant ausfällt, keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge, bestehend aus freiem Schwefel, einem unterschwefligsauren

Salze und einer Schwefel- und Chlorverbindung von Kupfer und Quecksilber. Nur möchte es schwer seyn, zu entscheiden, welches die Basis des unterschwefligsauren Salzes sey.

Ich halte es für wahrscheinlich, daß diese Säure mit Kupfer- und Quecksilberoxydul zu dem Doppelsalze



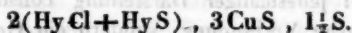
verbunden ist, welches ich früher schon beschrieben habe, und das sich rein aus dem Kali-Quecksilberoxydsalze und schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten läßt. Diese Annahme gründet sich zum Theil auf die Uebereinstimmung der Farbe und auf das Verhalten zu Säuren und Alkalien. Berechnet man die Menge dieses Doppelsalzes in der Substanz, so enthält dieselbe:

	$3\text{HyS} + 5\text{CuS}$		Der Rest.
Unterschweflige S.	5,01	Schwefel	13,09
Kupferoxydul	4,62 = 4,1	Cu Chlor	9,13
Quecksilberoxydul	8,18 = 7,87	Hy Kupfer	11,92
	<u>17,81</u>	Quecksilber	<u>49,17</u>
			83,31

Oder der letztere besteht aus:

		Atome.
Schwefel	15,72	6,5
Chlor	19,96	2
Kupfer	14,30	3
Quecksilber	<u>59,02</u>	<u>4</u>
	100.	

Man kann diesen Rest daher als bestehend aus einer Verbindung von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber, aus Schwefelkupfer und beigemengtem Schwefel ansehen:



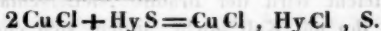
Er müßte in diesem Falle enthalten:

Schwefel	$6\frac{1}{2}$ At.	= 15,48
Chlor	2 - (Aeq.)	= 10,48
Kupfer	3 -	= 14,07
Quecksilber	4 -	= 59,97
		<hr/> 100.

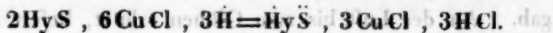
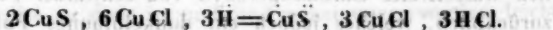
Die erste Verbindung ist ein schwefelbasisches Quecksilberchlorid mit halb so viel Schwefelmetall als das von H. Rose untersuchte.

Wenn man aus der Farbe der Substanz den Schluß ziehen darf, daß das Schwefelkupfer nicht beigemengt sey, so könnte sie neben der gewöhnlichen Verbindung  $\text{Hy Cl} + 2\text{Hy S}$  noch  $\text{Hy Cl} + 3\text{Cu S}$  enthalten.

Die gegenseitige Wirkung von Schwefelquecksilber und Kupferchlorid ist also nicht so einfach, wie es im Anfang scheint. Neben den Producten einfacher Wechselzersetzung, Quecksilberchlorid und Schwefelkupfer, wird ein Theil des Kupferchlorids durch das Schwefelquecksilber zu Chlorür reducirt, indem Quecksilberchlorid und freier Schwefel entstehen:



Allein noch ein anderer Theil des Kupferchlorids erfährt eine Reduction zu Chlorür, und zwar durch das Schwefelkupfer selbst, wobei unter Gegenwart des Wassers unterschweflige Säure und Kupferoxydul entstehen, während durch die Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf das Quecksilberchlorid auch unterschwefligsaures Quecksilberoxydul sich zu bilden scheint, wie folgendes Schema andeutet:



**XII. Ueber das gefällte chromsaure Chromoxyd, verglichen mit dem durch Erhitzen des Chromoxydhydrats beim Zutritt der Luft erhaltenen Chromsuperoxyd; von Krüger.**

Pharmaceut.

Nach folgenden Thatfachen ist es wohl wahrscheinlich daß man das chromsaure Chromoxyd als Superoxydhydrat des Chroms betrachten müsse.

Der durch Vermischen einer Auflösung von schwefelsaurem Chromoxyd mit zweifach chromsaurem Kali unter Zusatz von Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, bis die Schwefelsäure entfernt war. Wird das Auswaschen mehrere Wochen hindurch fortgesetzt, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit, doch immer gelb gefärbt, durch das Filtrum, bis endlich reines Chromoxydhydrat auf demselben zurückbleibt, wie auch schon früher Maus gezeigt hat.

Sehr leicht wird der braune Niederschlag zerlegt, wenn man ihn mit Kali kocht, indem sich chromsaures Kali auflöst und Chromoxydhydrat zurückbleibt.

Mangansuperoxydhydrat kann auf diese Art nicht zerlegt werden.

Ein Theil des chromsauren Chromoxyds wurde im Wasserbade längere Zeit erhitzt und so von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit; dennoch verlor er, bis 110° und höher erhitzt, noch bedeutend Wasser, bis endlich wasserfreies Chromsuperoxyd von schwarzer Farbe zurückblieb, welches jedoch ein dunkelbraunes Pulver gab. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, liefert nun dieß Superoxyd die Feuererscheinung, indem zugleich Sauerstoff entweicht. Am meisten aber spricht für die Annahme des chromsauren Chromoxyds als Superoxyd-

hydrat, dafs es mit Nordhäuser Schwefelsäure und Kochsalz keine Chlorchromsäure, sondern nur Chlor liefert.

Noch einige nähere Untersuchungen über die Feuererscheinung des Chromoxyds erlaube ich mir hier mitzutheilen. Erhitzt man Chromoxydhydrat über einer Weingeistlampe beim Zutritt der Luft, so zeigt es sehr schön die Feuererscheinung bei schwacher Rothglühhitze. Wird es dagegen in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, so verliert es Wasser, giebt aber bei der Temperatur, bei welcher es, an der Luft erhitzt, die Feuererscheinung liefert, dieselbe in diesem Gase noch nicht, sondern es ist eine höhere dazu erforderlich, wie es auch nach den Versuchen des Hrn. Professor Rose durchaus nicht nöthig ist, dafs das Chromoxyd sich in Superoxyd verwandeln müsse, um die Feuererscheinung zu geben. Derselbe erhitzte das Chromoxydhydrat in einer Röhre im Strome von Wasserstoffgas und Kohlensäure, und in beiden Fällen wurde die Feuererscheinung sehr schön erhalten.

Um zu beweisen, dafs eine höhere Temperatur in einer anderen Gasart, als in der Luft, erforderlich sey die Feuererscheinung zu liefern, erhitzte ich Chromsuperoxyd in Kohlensäure bis zum Glühen, wobei es sich noch nicht veränderte. Darauf entfernte ich das Entbindungsgefäfs der Kohlensäure und blies einen Strom atmosphärische Luft durch die Kugelhöhre, worauf sogleich die Feuererscheinung erfolgte, obgleich die Temperatur nicht erhöht worden war.

Sämmtliche Versuche über das Erglühen wurden mit einem aus verdünnten Lösungen gefällten Chromoxydhydrate angestellt, indem das aus concentrirten Lösungen gefällte zu dicht ist, und die Erscheinungen weniger leicht zeigt.

XIII. *Ueber hydro-elektrische Ströme höherer Ordnungen; von J. C. Poggendorff<sup>1)</sup>.*

Bei Gelegenheit der Untersuchung, von welcher ich schon im December vorigen Jahres ein Bruchstück mitgetheilt habe<sup>2)</sup>, wurde ich unter andern auch veranlaßt, ein Paar so eben polarisirter Platinplatten mit einem Paar noch homogener Platinplatten zu combiniren, und dann, nach einer Weile, das letztere Paar für sich mit einem Galvanometer zu verknüpfen. Die Platten standen sämmtlich in verdünnter Schwefelsäure. Es überraschte mich nicht, eine Ablenkung der Magnetnadel zu erhalten, denn ich hatte sie erwartet; allein die Gröfse der Wirkung ging doch über meine Erwartung. Diefs bewog mich den Versuch fortzusetzen. Ich verband das zweite Paar mit einem dritten, dann das dritte mit einem vierten, das vierte mit einem fünften, und prüfte nach einander jedes folgende Paar einzeln am Galvanometer. Sie alle erwiesen sich polarisirt, und zwar das dritte und fünfte im gleichen, das zweite und vierte im umgekehrten Sinne mit dem ersten. Dabei nahm die Stärke der Polarisation vom ersten bis zum fünften Paare merklich ab, so dafs sie bei dem letzten nur noch sehr schwach war.

Offenbar war diese schnelle Abnahme zum Theil eine Folge davon, dafs die erwähnten Operationen, weil sie aus freier Hand vollzogen wurden, eine nicht unbedeutende Zeit erfordert hatten; auch waren sie etwas unbequem. Da mir es nun andererseits von Interesse zu seyn schien, eine Reihe successiver Polarisationen so stark wie es die Umstände zulassen, mit Leichtigkeit hervorbringen zu können, so liefs ich das kleine Instrument

1) Vorgetragen am 5. Febr. in der mathem.-physik. Klasse der Academie.

2) S. Annalen, Bd. LX S. 568.

anfertigen, welches man in Fig. 9 Taf. I fast nach halbem Maassstabe von oben her abgebildet sieht.

Es besteht zunächst aus einer Scheibe Buchsbaumholz *ABC*, etwa einen halben Zoll dick, in welche, nahe dem Umfang, acht Paare starker Stifte von Messing oder Kupfer eingelassen sind, wie durch 1'1', 2'2', 3'3', ... 7'7', 8'8' angedeutet worden. Oben sind diese Stifte so abgedreht, daß sie mit dem Holze Eine Ebene bilden; unten aber, auf der in der Figur nicht sichtbaren Seite, ragen sie einen halben Zoll aus dem Holze hervor, ja drei von ihnen noch um eine Linie mehr, um so als Füße für das Instrumentchen zu dienen.

An die hervorragenden Enden dieser Stifte werden durch Drähte befestigt: zunächst die primitive Kette No. 1, z. B. eine kleine von Grove'scher Construction, dann die homogenen Plattenpaare No. 2 bis 7, am besten platinirte, in verdünnter Schwefelsäure stehend, und endlich das Galvanometer *gg*, welche sämmtlich das auf ein Stativ gestellte Instrument in einem Kreise umgeben. Durch dieselben Drähte werden zugleich die Enden der nicht mit gleichen Ziffern bezeichneten Stifte, also der 1'2, 2'3, 3'4, u. s. w., jedoch mit Ausnahme von 8'1, mit einander verbunden, wozu die Stifte am besten mit einer Durchbohrung zu versehen sind.

Auf die Buchsbaumscheibe wird ein metallener Sector gelegt, der dieselbe in drei Punkten berührt, nämlich in *a* und *b* durch kleine halbkugelförmige Ansätze, und in *c* durch einen konischen Zapfen, welcher in eine entsprechende konische Pfanne in der Mitte der Scheibe eingreift. Dieser konische Zapfen dient als Axe, um welche der Sector mittelst eines auf seiner Oberseite befindlichen Knopfes herumgeführt werden kann. Wenn letzteres geschieht, so gleiten die Ansätze des Sectors auf dem Umfang der Scheibe und den Enden der Stifte hinweg, wodurch, wenn sie auf Stifte zu stehen kommen, immer zwei von diesen in leitende Verbindung mit einander gesetzt werden.

Hienach wird das Spiel des Instrumentchens leicht begreiflich werden. Liegt der Sector so, wie es die Figur zeigt, daß er nämlich mit seinen Ansätzen *a* und *b* die Stifte 1 und 2' berührt, so ist die primitive Kette 1 mit dem Plattenpaare 2 in Verbindung gesetzt, und letzteres wird also polarisirt. Schiebt man hierauf den Sector weiter, so daß er die Stifte 2 und 3' berührt, so wird das Paar 2 mit dem Paare 3 verbunden, und das erstere giebt seine Polarisation, wenigstens theilweise, an das letztere ab. Bei weiterem Drehen des Sectors wiederholt sich derselbe Proceß zwischen den Paaren 3 und 4, 4 und 5, 5 und 6, 6 und 7, bis endlich, wenn die Ansätze des Sectors die Stifte 7 und 8' berühren, das Paar 7 mit dem Galvanometer *gg* in Verbindung kommt und durch seine Polarisation eine Ablenkung der Magnetnadel hervorruft. Um also die Polarisation dieses letzteren Plattenpaares, und folglich auch die aller vorhergehenden, sichtbar zu machen, braucht man nur den Sector absatzweise aus der ersteren Lage in die letzteren zu drehen, so jedoch, daß man ihn in den Zwischenlagen 1' 3, 2' 4, 3' 5 etc. etwas hebt, damit die Abschlüsse der einzelnen Plattenpaare vermieden werden <sup>1)</sup>.

Mit diesem Instrumente, welches füglich *Uebertrager* genannt werden könnte, weil es die Polarisation von Plattenpaar zu Plattenpaar überträgt, läßt sich dieser Proceß sehr bequem und weiter verfolgen, als es mit freier Hand möglich ist; allein dennoch gehen auch mit ihm die Uebertragungen nicht in's Unbegrenzte fort, aus dem einfachen Grunde, weil jedes Plattenpaar dem nächstfolgenden eine schwächere Polarisation einprägt, als es selbst besitzt, wie man leicht findet, wenn man

1) Aus diesem Grunde habe ich später die Stifte 1', 2', 3' etc. um etwas mehr als ihre Dicke dem Centro der Scheibe näher rücken lassen, und dem entsprechend auch dem Ansatz *b* des Sectors. Dann kann jeder der Ansätze des Sectors nur eine Reihe von Stiften berühren, und es läßt sich ohne Nachtheil in einem Zuge drehen.

die Reihe der Plattenpaare nach einander um eins, zwei, drei u. s. w. Paare verkürzt, und das Galvanometer hinter das letzte der beibehaltenen einschaltet. Indefs erreicht der Proceß nicht gerade mit dem sechsten Paare seine Endschafft. Alles hängt dabei von der Stärke des primitiven Stromes und der Empfindlichkeit des Galvanometers ab; je größer beide sind, desto weiter vom ersten Paare ab ist die Polarisation nachzuweisen. Auch die Größe der Platten hat einigen Einfluß.

Wesentlich ist hiebei, daß man den Sector nicht zu schnell herumführe. Die Polarisation bedarf zu ihrer Entwicklung einer gewissen Zeit, und wenn man also zu rasch dreht, erhält man nicht die volle Wirkung am Galvanometer. Man kann diese Wirkung übrigens verstärken, wenn man die Drehung des Sectors (jedoch nicht über die Lage 7 8' hinaus) mehrmals wiederholt; und wenn man dann das Galvanometer von den Stiften 8 8' trennt, und, nachdem man auch den Sector von der Scheibe abgehoben hat, folgeweise mit den Stiften 2 2', 3 3' u. s. w. verbindet, kann man sich zugleich überzeugen, daß die Richtung der Polarisation von jedem Plattenpaar zum nächstfolgenden sich umkehrt, wie es in der Figur durch die neben den Platten stehenden Buchstaben *oh*, *ho*, *oh* u. s. w. angedeutet ist.

Alle diese Erscheinungen waren wohl vorherzusagen, wie ich selbst sie denn auch vorausgesehen hatte; allein dennoch wird es, glaube ich, nicht überflüssig gewesen seyn, sie einmal experimentell nachgewiesen zu haben. Beruht die Polarisation, in Fällen wie der, wo Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure stehen, allein auf einer Wasserzersetzung, wie Alles vermuthen läßt, so bleibt es immer in Betracht der Kräfte, die hier wirken können, sehr merkwürdig, daß dieser Proceß, so oft und in so kurzer Zeit von einem Plattenpaare auf ein anderes übertragen werden kann.

Auch erhellt daraus die Möglichkeit, hydro-elektrische

Säulen dritter, vierter, fünfter, sechster etc. Ordnung in ähnlicher Weise darzustellen, wie es bisher mit denen zweiter der Fall gewesen ist.

#### XIV. *Erwiderung an Hrn. E. Becquerel.*

In einem Aufsatz über die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Körper (*Annales de chim. et de phys.* Novembre 1843) giebt Hr. Becquerel an, daß mehrere Physiker zu ungenauen Folgerungen gelangt seyen, indem sie die gefärbten Gläser behufs ihrer Untersuchungen anwandten. Namentlich soll ich mich in diesem Falle befinden. Ich mußte natürlich sehr begierig seyn zu erfahren, worin ich ungenau gewesen, und was habe ich in dem genannten Aufsatz gefunden? Zu meinem Erstaunen nichts, als daß Hr. B., was meine Untersuchungen anbetrifft, ganz dasselbe beobachtet habe, als ich. Ich hatte angegeben, daß die Strahlen, welche durch rothe Gläser hindurchgegangen, eine Wirkung auf das Jodsilber anzufangen vermöchten, wiewohl schwer. Hr. B. untersucht die rothen Strahlen des Spectrums, andere roth gefärbte Medien, überall findet er dasselbe, wie ich es angegeben habe. Nun aber stellt er die Meinung auf, daß diese Wirkung von anderen Strahlen herrühre, die unter den rothen Strahlen des Spectrums, so wie unter denen enthalten seyen, welche durch roth gefärbte Medien hindurchgehen. Ich habe Gründe angeführt, welche es mehr als wahrscheinlich machen, daß die rothen Strahlen, so gut wie die anderen Strahlen des sichtbaren Lichts, auf das intacte Jodsilber einzuwirken vermögen, und ich bin weit entfernt, diese natürliche Ansicht der Versicherung des Hrn. B. zu opfern. Zwischen Hrn. B. und mir findet also eine Verschiedenheit in der *Deutung* eines

Phänomens statt; seit wann nennt man das eine Ungenauigkeit? So etwas zugegeben, würde man das Unglück, mit Hrn. B. verschiedener Ansicht zu seyn, zu schwer zu büßen haben, und zwar so häufig als man in seinen Aufsätzen Behauptungen findet, mit denen man nicht wohl übereinstimmen kann!

Ich wiederhole, was ich in diesen Annalen mit hinlänglicher Ausführlichkeit bereits dargethan, daß unbestimmte Vorwürfe gegen meine Untersuchungen mit gefärbten Gläsern nichts vermögen. Man zeige worin sie falsch seyen, man zeige mittelst der farbigen Strahlen des Spectrums andere Resultate, als ich sie gefunden habe. Das ist Niemand gelungen, während Mehrere mit der Bemerkung genug gethan zu haben glaubten, »daß gefärbte Gläser kein homogenes Licht durchlassen.« Unbekannt ist dieß wohl keinem Schüler der Physik; auch erfährt er bald, daß es, außer in den Lehrbüchern, kein homogenes Licht gebe, selbst im Spectrum nicht. Unter solchen Umständen ist Klage und Vorwurf ziemlich überflüssig, es bleibt nichts übrig, als sich unabhängig von etwas zu machen, was man doch nicht erhalten kann. Dieß ist mir hoffentlich gelungen. Ich habe ferner in diesen Annalen nachgewiesen, daß die farbigen Strahlen des Spectrums *dieselben Erscheinungen hervorbringen, als die gefärbten Gläser*, nur daß sie den besseren unter diesen in jeder Beziehung nachstehen. Meine Versuche dieser Art sind daher gegen Angriffe wohl möglichst gesichert, und vollkommen gegen eine Versicherung des Hrn. B. in der Einleitung eines Aufsatzes. Er hätte übrigens der letzte seyn sollen, der die gefärbten Medien für untauglich erklärte — wenn er nämlich die Tendenz seines Aufsatzes erwogen hätte.

Königsberg, Februar 1844.

Ludwig Moser.

# XV. *Regenmenge und Verdunstung zu Port-Louis auf Mauritius während der Jahre 1841 und 1842.*

(Aus dem: *Douzième et treizième rapports sur les travaux de la Société naturelle de l'Isle Maurice etc. par M. Bouton (Maurice 1843).*)

Die Mengen des gefallenen und verdunsteten Wassers sind in Pariser Linien und Points (12 auf eine Linie) angegeben:

1841.

	Regenmenge						Verdunstungsmenge						Diff. beider	
	bei Tage.		b. Nacht		Summ.		bei Tage.		b. Nacht		Summe.		Summen.	
	L.	P.	L.	P.	L.	P.	L.	P.	L.	P.	L.	P.	L.	P.
Jan.	19	8	53	0	72	8	45	3	8	6	53	9	+	18 11
Febr.	46	0	40	6	86	6	45	9	11	3	57	0	+	29 6
März	55	1	46	5	102	6	36	5	8	1	44	6	+	58 0
April	104	8	18	1	122	9	40	0	9	5	49	5	+	73 4
Mai	9	5	2	0	11	5	36	9	12	2	48	11	-	37 6
Juni	1	1	4	4	5	5	38	2	8	0	46	2	-	40 9
Juli	3	6	5	0	8	6	39	0	9	2	48	2	-	39 8
Aug.	2	8	8	5	11	1	40	10	9	7	50	5	-	39 4
Sept.	1	8	0	9	2	5	52	1	11	5	63	6	-	61 1
Oct.	7	0	1	9	8	9	52	8	9	4	62	0	-	53 3
Nov.	1	1	0	4	1	5	49	5	8	11	58	4	-	56 11
Dec.	4	3	0	6	4	9	62	6	10	9	73	3	-	68 6
Jahr	257	1	181	1	438	2	538	10	116	7	655	5	-	217 3

1842.

Jan.	82 9	12 10	95 7	39 1	4 6	43 7	+	52 0					
Febr.	49 6	9 1	58 7	40 9	6 9	47 6	+	11 1					
März	33 0	33 2	66 2	44 2	8 9	52 11	+	13 1					
April	7 0	0 8	7 8	38 8	8 2	46 10	-	39 2					
Mai	0 0	0 0	0 0	33 3	12 4	45 7	-	48 11					
Juni	1 0	1 0	2 0	26 1	10 9	36 10	-	34 10					
Juli	0 0	0 0	0 0	31 6	9 1	40 7	-	40 7					
Aug.	6 10	1 3	8 1	40 1	10 5	50 6	-	42 5					
Sept.	1 6	1 3	2 9	46 10	11 10	58 8	-	55 11					
Oct.	9 6	0 0	9 6	57 1	11 4	68 5	-	58 11					
Nov.	0 7	0 6	1 1	57 10	9 7	67 5	-	66 4					
Dec.	25 11	14 9	40 8	57 5	10 0	67 5	-	26 9					
Jahr	207 7	74 6	292 1	512 9	113 6	626 3	-	337 2					

**XVI. Regenmenge in der Umgegend von Rochelle, nach fünfzigjährigen Beobachtungen; von Hrn. Fleuriau de Belleue.**

(Auszug aus den *Compt. rend. T. XVIII p. 581.*)

Die Beobachtungen sind 17 Jahre, von 1777 bis 1793, vom verstorbenen Seignette zu Rochelle selbst, und 33 Jahre, nämlich von 1810 bis 1842 im Canton Courçon von den HH. Monroy und Vincent angestellt, die ersteren 4 und die letzteren 7 bis 10 Meter über dem Meeresspiegel. Hr. Fleuriau hat sie in folgender Tafel zusammengestellt:

	Mittlere Resultate					
	in den 42 ersten Jahren bis 1834 einschließlich.		in den 8 letzten Jahren bis 1842 einschließlich.		in sämmtlichen 50 Jahren.	
	Regenmenge.	Regen-tage.	Regenmenge.	Regen-tage.	Regenmenge.	Regen-tage.
	Millimet.		Millimet.		Millimet.	
Januar	54	12	66	13	56	12
Februar	47	12	52	12	51	12
März	39	11	42	11	39	11
April	44	11	30	7	42	10
Mai	50	12	55	10	51	12
Juni	41	11	40	8	41	11
Juli	45	11	34	6	43	10
August	39	10	58	8	42	10
September	59	11	123	13	69	11
October	79	13	82	11	79	13
November	69	13	105	16	75	14
December	72	14	47	10	68	13
Jahr	638	141	734	125	656	139

Weit regenreicher war die erste Hälfte des Jahres 1843, in dem Maasse, daß man sehr für den Ausfall der Ernte fürchtete. Es fielen nämlich:

	Millimeter Regen.	in Tagen.
Januar	99	16
Februar	54	13
März	35	10
April	92	19
Mai	55	15
Juni	53	13
In 6 Monaten	388	86

während nach dem 50jährigen Durchschnitt das erste Halbjahr nur 280 Millimeter Regen in 68 Tagen aufzuweisen hat. Aehnlich verhielt es sich an andern Orten. In Toulouse z. B., wo durchschnittlich im Jahre 500 Mill. und in dem ersten Halbjahre 311 Mill. Regen fallen, betrug in den ersten sechs Monaten von 1843 die Regenmenge 498 Millimeter.

**XVII. Regenmenge zu Merkara, Provinz Coorg, in den westlichen Ghats, 4500 engl. Fufs über dem Meer.**

Die Mittelwerthe der Beobachtungen in den Jahren 1838, 1839 und 1840 ergaben in engl. Zollen für:

Jan.	0,00	Mai	7,37	Sept.	11,91
Febr.	0,45	Juni	30,40	Oct.	4,60
März	1,51	Juli	55,88	Nov.	1,38
April	2,60	Aug.	27,00	Dec.	0,25

für das Jahr = 143,35 Zoll engl.

eine Regenmenge, die freilich diluvial ist, aber doch die von Mahabuleswar (Ann. Ergbd. S. 368) noch lange nicht erreicht. — Merkara, die Hauptstadt von Coorg, liegt in einer Gebirgslandschaft, die sich von 12° bis 12° 52' N. und von 76° bis 76° 10' O. erstreckt (Oberst Sykes in dem *Report of the 12th Meeting of the British Assoc. etc.*).